

TRI-TERT. -BUTYL-CYCLOBUTADIEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WOLFGANG SAUER

aus Siegen/Westfalen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TRI-TERT. -BUTYL-CYCLOBUTADIEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WOLFGANG SAUER
aus Siegen/Westfalen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am

22.4.1977

Tag der mündlichen Prüfung am

4.5.1977

Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Maier

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. Ch. Reichardt

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis Februar 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Die tieftemperatur-spektroskopischen Untersuchungen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien wurden im wesentlichen während eines fünfwöchigen Aufenthalts (1976) bei Herrn Prof.Dr. J.F.M.OTH, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für Organische Chemie, durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. G.MAIER, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und für die Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Ebenfalls sehr herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof.Dr. J.F.M.OTH für seine tatkräftige Unterstützung bei dem sehr lehrreichen Aufenthalt an der ETH Zürich.

Der Haeuser-Stiftung danke ich für finanzielle Förderung dieses Projekts.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung und Problemstellung	1
1 Theoretische Voraussagen	1
2 Bisherige Syntheseveruche	5
3 Problemstellung	8
B Allgemeiner Teil	11
1 Chemische Reaktionen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien	11
1.1 Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Nucleophil	11
1.1.1 Vorbemerkung	11
1.1.2 Reaktion mit Phthalsäureanhydrid	12
1.1.3 Reaktion mit Dihydro-phthalsäureanhydrid	15
1.1.4 Reaktion mit Dinitro-benzoylchlorid	17
1.1.5 Versuch mit Essigsäuremethylester	18
1.1.6 Reaktion mit Kohlendioxid	19
1.1.7 Diskussion der Ergebnisse	22
1.2 Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Base	25
1.2.1 Vorbemerkung	25
1.2.2 Reaktion mit Phthalsäure	26
1.2.3 Reaktion mit Benzoesäure	29
1.2.4 Reaktion mit Phenol	29
1.2.5 Reaktion mit Wasser	30
1.2.6 Reaktion mit Methanol	32
1.2.7 Reaktion mit Thiophenol	33
1.2.8 Versuch mit Anilin	33
1.2.9 Diskussion der Ergebnisse	34

	Seite
1.3 Reaktion von Tri-tert.,-butyl-cyclobutadien als Diradikal	37
1.3.1 Vorbemerkung	37
1.3.2 Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff	39
1.3.3 Reaktion mit Bromtrichlormethan	41
1.3.4 Reaktion mit Tetrabrommethan	41
1.3.5 Reaktion mit Bromoform	43
1.3.6 Versuch mit Chloroform	44
1.3.7 Diskussion der Ergebnisse	44
1.4 Dimerisierung von Tri-tert.,-butyl-cyclobutadien	48
1.4.1 Vorbemerkung	48
1.4.2 Bestimmung der Kinetik der Dimerisierung	50
1.4.3 Diskussion der Ergebnisse	52
1.5 Versuche mit dem Dimeren des Tri-tert.,-butyl- cyclobutadiens	55
1.5.1 Belichtung des Dimeren	55
1.5.2 Chemische Reaktionen mit dem Dimeren und seinem Photoprodukt	57
1.5.3 Diskussion der Ergebnisse	60
2 Spektroskopische Untersuchungen von Tri-tert.,-butyl- cyclobutadien	62
2.1 ¹³ C-NMR-Tiefemperaturspektrum von Tri-tert.,- butyl-cyclobutadien	62
2.1.1 Vorbemerkung	62
2.1.2 Aufnahme eines Spektrums bei -190°C	63
2.1.3 Diskussion der Ergebnisse	66
2.2 Valenzisomerisierung zwischen Tri-tert.,-butyl- cyclobutadien und Tri-tert.,-butyl-tetrahedran	69
2.2.1 Vorbemerkung	69

	Seite
2.2.2 UV-spektroskopische Verfolgung der Tieftemperaturbelichtung von 2,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon und Tri-tert.-butyl-cyclobutadien	71
2.2.3 Diskussion der Ergebnisse	75
2.2.3.1 Valenzisomerisierung Tri-tert.-butyl-cyclobutadien/ Tri-tert.-butyl-tetrahedran	75
2.2.3.2 Mechanismus der Photolyse	76
C Zusammenfassung	80
D Experimenteller Teil	85
E Literaturverzeichnis	127
F Spektren	132

A Einleitung und Problemstellung

1 Theoretische Voraussagen

Seit der Entdeckung von Benzol (2) durch FARADAY im Jahre 1825 hat es eine Reihe von Versuchen gegeben, weitere cyclisch konjugierte Systeme herzustellen und deren Verhalten aufzuklären. Während KEKULÉ¹⁾ erfolglos die Synthese von zu Benzol vinylogenen Verbindungen versuchte, gelang es WILLSTÄTTER²⁾ Cyclooctatetraen (3) darzustellen. Diese Verbindung zeigte aber keine Ähnlichkeit mit Benzol, vielmehr verhielt sie sich wie ein Polyolefin. WILLSTÄTTER scheiterte jedoch bei dem gezielten Versuch, Cyclobutadien (1) zu synthetisieren³⁾.



1



2



3

Erst 1930 gelang es E. HÜCKEL⁴⁾ mit Hilfe seines Molekül-Orbital-Verfahrens, die Grundlage zum Verständnis von cyclisch konjugierten Systemen zu legen.

Nach HÜCKEL werden die monocyclisch konjugierten Polyene (Annulene) in zwei Gruppen eingeteilt. Die planaren Moleküle mit $(4n+2)$ π -Elektronen wie Benzol sind durch Delokalisation der π -Elektronen über das ganze Ringsystem stabilisiert. Damit haben sie einen niedrigeren Energieinhalt als die entsprechenden hypothetisch angenommenen Moleküle mit lokalisierten Doppelbindungen. Eine derartige Stabilisierung liegt bei den cyclisch konjugierten Molekülen mit $(4n)$ π -Elektronen nicht vor.

Nach dem neueren Konzept von DEWAR⁵⁾ wird eine Aussage über Stabilität oder Instabilität eines cyclisch konjugierten Moleküls durch Vergleich seines Energieinhaltes mit dem der entsprechenden offenkettigen Verbindung mit alternierenden π -Bindungen erhalten. Während bei den offenkettigen Verbindungen jede zusätzliche

konjugierte Doppelbindung einen Beitrag zur Stabilität des Moleküls leistet, hängt es bei den planaren cyclisch konjugierten Systemen von der Gesamtzahl an π -Elektronen im Ring entsprechend der HÜCKEL-Regel ab, ob das Molekül im Vergleich zur offenkettigen Verbindung energetisch abgesenkt (d.h. "aromatisch") oder erhöht (d.h. "antiaromatisch") ist.

Der einfachste Vertreter der Gruppe der Antiaromaten ist das Cyclobutadien. Die große Zahl der erfolglosen Syntheseveruche ⁶⁾ finden ihre Begründung in einer enormen Instabilität bzw. Reaktivität des Moleküls, die im wesentlichen wohl nicht in der Ringspannung, sondern im elektronischen Zustand des 4π -Systems ihre Ursache hat.

Theoretische Berechnungen von DEWAR ⁷⁾ für Cyclobutadien zeigen, daß bei quadratischer Anordnung des Moleküls von den beiden denkbaren elektronischen Grundzuständen der Triplett (QT) - gegenüber dem Singulett (QS) - Grundzustand merklich begünstigt ist (Abb.1).

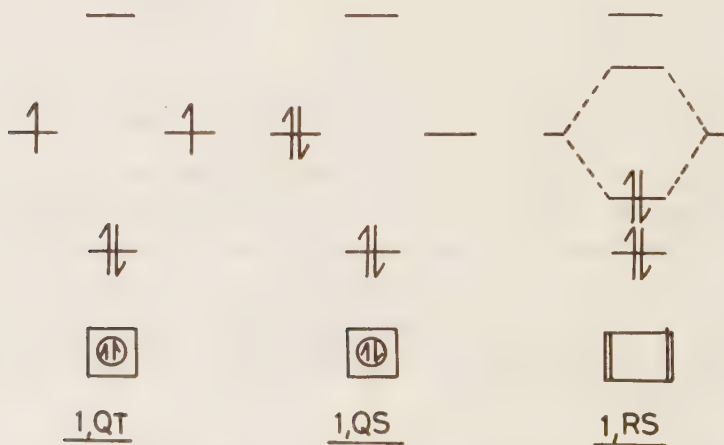


Abb.1: MO-Schemata von Cyclobutadien.

QT = quadratisches Triplett-, QS = quadratisches Singulett- und RS = rechteckiges Singulett-Molekül.

Für die quadratische Singulett-Form ist ein JAHN-TELLER-Effekt zu erwarten, der das Molekül durch Deformation in einen Zustand niedrigerer Symmetrie bringen sollte. Damit wird die Entartung der mittleren π -MO's aufgehoben, was mit einer Energieerniedrigung verbunden ist. Mögliche Formen der Deformation sind die zu einem Rhombus, einem Trapez, zu einer gefalteten Struktur oder dem in Abbildung 1 dargestellten rechteckigen Singulett (RS).



Abb.2: Alternativverzerrungen im Cyclobutadien.

Tatsächlich ergaben AB INITIO-Rechnungen von ALLINGER ⁸⁾ eine Absenkung der RS- gegenüber der QT-Form von 15.3 kcal/mol. Nach semiempirischen MINDO/2-Berechnungen von DEWAR ^{7a)} ist die RS - um 2 kcal/mol stabiler als die QT-Konfiguration.

Bei neueren MINDO/3-Berechnungen erhielt DEWAR für die Stabilisierung der RS- gegenüber der QT- bzw. QS-Form Werte von 5.9 bzw. 19 kcal/mol ^{7b)}. Dagegen kommt BORDEN ⁹⁾ unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung zu dem Ergebnis, daß selbst bei quadratischer bzw. "effektiv quadratischer" Geometrie der S- gegenüber dem T-Grundzustand begünstigt sein kann.

Als Resonanzenergie für Cyclobutadien werden -18 kcal/mol berechnet ^{7a)}. Für Benzol erhält man nach dem gleichen Verfahren einen Wert von +20 kcal/mol. Dies bedeutet, daß Cyclobutadien ähnlich stark antiaromatisch ist wie Benzol aromatisch, was eine extrem große Reaktivität erwarten läßt.

Eine wichtige Frage ist auch, wie schnell zwei verzerrte Formen des Cyclobutadiens ineinander umgewandelt werden können. Nach den bisherigen Anschauungen soll die Barriere dieser Valenzisomerisierung - z.B. die gegenseitige Umwandlung von zwei RS-Molekülen - relativ hoch sein, da sie im Sinn der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln als nicht erlaubt gelten muß.

Nach neuesten theoretischen Berechnungen von HALEVI¹⁰⁾ hat die eigentlich "symmetrieverbotene" Bindungsverschiebung - wie man sie für den Fall 4a $\rightleftharpoons$ 4b beobachtet - im Cyclobutadien 1 dann eine nur geringe Aktivierungsbarriere, wenn die Reaktion nicht über einen quadratischen, sondern über einen zu einer Raute verzerrten Übergangszustand abläuft.

Setzt man voraus, daß schon die Nullpunktsenergie des Systems zur Umwandlung der beiden rechteckigen Spezies ineinander ausreicht, so liegt ein dynamischer JAHN-TELLER-Effekt vor. Dies bedeutet, daß die beiden rechteckigen Formen überhaupt nicht mehr als solche getrennt beobachtet werden können.

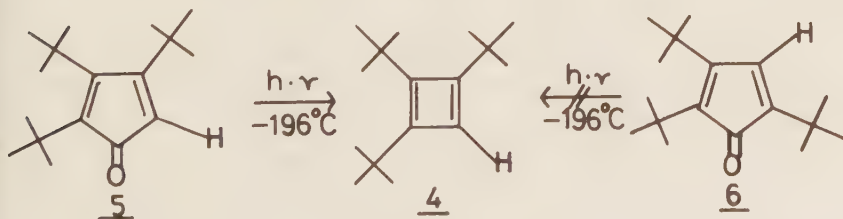
Tatsächlich weist nach neuesten Messungen von G. MAIER und H. P. REISENAUER¹¹⁾ das IR-Spektrum des unkomplexierten Cyclobutadiens (1) in einer Argon-Matrix auf eine "effektiv quadratische" Struktur des Moleküls hin. Unter Annahme eines dynamischen JAHN-TELLER-Effekts wird verständlich, warum das Molekül entgegen den theoretischen Voraussagen bei dieser Geometrie keinen Triplet- , sondern trotzdem Singulett-Charakter aufweist. Als Aktivierungsbarriere der Bindungsverschiebung kann aus den IR-Untersuchungen ein Wert von nicht wesentlich mehr als 1,8 kcal/mol abgeleitet werden.

2 Bisherige Syntheseversuche

Die enorme Reaktionsfreudigkeit war die wesentliche Ursache dafür, daß es lange Zeit nicht möglich war, ein Cyclobutadien-System herzustellen, welches monomer existenzfähig war und dessen chemische Reaktionen untersucht werden konnten. Ausnahmen waren die durch Kondensation mit Aromaten ¹²⁾ oder die durch push-pull-Effekte stabilisierten Systeme ¹³⁾, deren elektronischer Zustand sich aber stark von dem des reinen Cyclobutadiens unterscheidet.

Als geeignete Möglichkeit, Cyclobutadiene kinetisch zu stabilisieren, ohne den elektronischen Zustand zu verfälschen, erwies sich der Einbau von sehr sperrigen Substituenten ¹⁴⁻¹⁶⁾. Auf diese Weise wurde die Geschwindigkeit der Dimerisierung oder von Diels-Alder-Reaktionen mit ungesättigten Ausgangsverbindungen, wie sie bei Cyclobutadien-Systemen mit weniger raumerfüllenden Substituenten beobachtet worden waren ^{17,18)}, erheblich gesenkt bzw. derartige Reaktionen ganz verhindert.

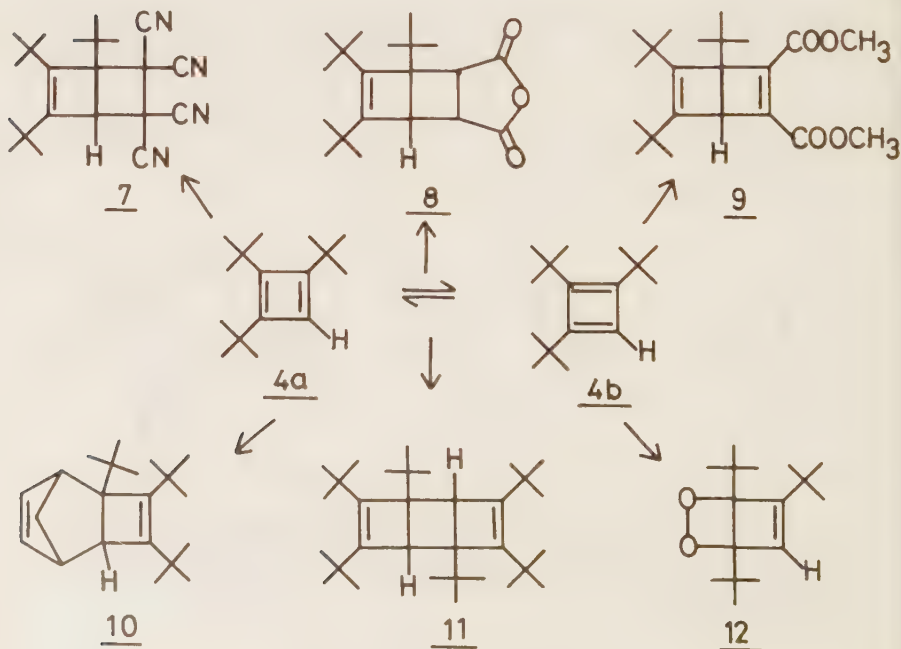
Als durch tert.-Butylgruppen kinetisch stabilisiertes und im π -Elektronensystem unverfälschtes Cyclobutadienderivat steht das erstmals von G. MAIER und A. ALZÉR-RECA hergestellte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) zur Verfügung. Es bildet sich bei der Bestrahlung einer bei -196°C zu einem organischen Glas eingefrorenen Lösung von 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon (5) ¹⁶⁾.



Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion entstehen kleine Mengen des zu 5 isomeren 2.3.5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienons (6), welches sich im Gegensatz zu 5 als photostabil erweist.

Dieses Cyclobutadien 4 zeigt sich auch nach Auftauen der Lösungsmittelmatrix auf Raumtemperatur monomer als existenzfähig. So kann ein ^1H -NMR-Spektrum von 4 erhalten werden, nachdem dieses durch dreistündiges Belichten in einem Glas aus perdeuteriertem Methylcyclohexan in einem abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr dargestellt und die Probe anschließend auf Raumtemperatur gebracht worden ist. Die Tatsache, daß in diesem NMR-Spektrum die beiden dem Wasserstoff benachbarten tert.-Butylgruppen in 4 bei der gleichen chemischen Verschiebung erscheinen, spricht für eine schnell ablaufende Valenzisomerisierung 4a $\rightleftharpoons$ 4b, sofern man für 4 einen Singulett-Grundzustand mit alternierenden Bindungslängen annimmt.

Weiterhin ermöglicht es die erfolgreiche Darstellung von 4, die für ein Cyclobutadien-system charakteristischen Reaktionen zu untersuchen. G. MAIER und A. ALZÉRRECA haben bereits die Bereitschaft zu Diels-Alder-Reaktionen und die Neigung zur Autoxidation^{18,19)} als typische Merkmale von 4 erkannt.

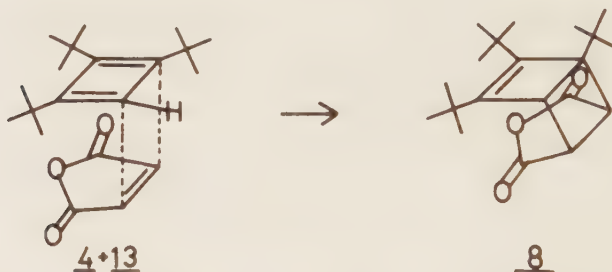


Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4 gibt glatt Addukte mit Tetracyanäthylen (7), mit Maleinsäureanhydrid (8) sowie mit Acetylendicarbonsäureester (9). Bei diesen Diels-Alder-Reaktionen fungiert das Cyclobutadien 4 als Dien-Komponente, während es bei der Addition an Cyclopentadien zu 10 als Dienophil reagiert. In beiden Fällen wird jedoch immer die weniger substituierte Doppelbindung angegriffen. Dies geschieht auch bei der Dimerisierung zu 11, die trotz der großen sterischen Hinderung noch abläuft. Mit Sauerstoff reagiert 4 sehr schnell unter Bildung von 12; daher muß beim Arbeiten mit 4 für extremen Sauerstoffausschluß gesorgt werden.

3 Problemstellung

Es ist nun zu fragen, welche grundsätzlichen Reaktionstypen für Reaktionen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien vorstellbar sind.

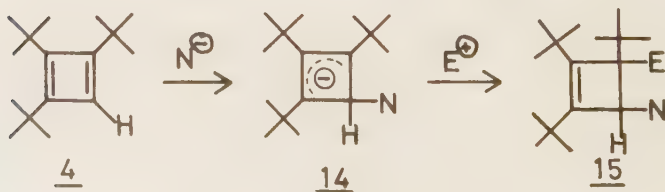
- a) Zum einen kommen synchrone Mehrzentrenreaktionen über einen cyclischen Übergangszustand wie bei den oben beschriebenen Reaktionen zu 7, 8, 9 und 10 in Frage. Zur Illustration sei hier nochmals die Bildung des Addukts 8 aus 4 und Maleinsäureanhydrid 13 dargestellt.



Um im Übergangszustand eine maximale Überlappung der vorhandenen p-Orbitale zu erreichen, muß sich nach ALDER und STEIN²⁰⁾ das endo-Produkt 8 bilden.

- b) Als zweite grundsätzliche Möglichkeit einer Additionsreaktion kommen ionische Angriffe in Frage.

Es ist hierbei rein formal denkbar, daß ein Nucleophil an das Cyclobutadien unter Ausbildung eines Cyclobutenylanions wie z.B. 14 herantritt und dieses Zwischenprodukt durch ein anschließend eingreifendes Elektrophil zum Additionsprodukt 15 stabilisiert wird.



Viel wahrscheinlicher ist eine elektrophile Addition, d.h. also eine Reaktion, bei der das Cyclobutadien als Nucleophil auftritt. Die Fähigkeit, in gewissem Maße Elektronen abzugeben, zeigt sich schon bei der Bildung von Charge-transfer-Komplexen zwischen Tetramethylcyclobutadien und verschiedenen aromatischen Acceptor-Molekülen in einer Lösungsmittelmatrix bei -196°C ²¹).

Ein elektrophiler Angriff an eine der Doppelbindungen würde z.B. zu dem Cyclobutenylkation 16 führen, welches durch Addition eines Nucleophils zum Produkt 17 abreagieren kann.



c) Als dritter Reaktionstyp kommt die radikalische Addition an eine der beiden Doppelbindungen in Frage, wie sie bei der Autoxidation von 4 zum Cyclobuten-1,2-dioxetan 12 anzunehmen ist ^{18,19}).

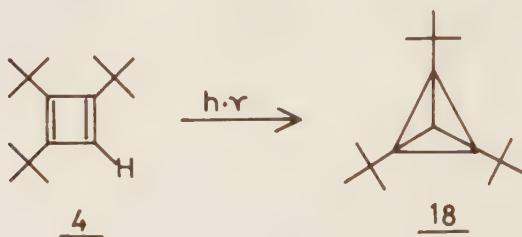
Im Unterschied zu den untersuchten Diels-Alder-Reaktionen addiert Sauerstoff an der mit zwei tert.-Butylgruppen substituierten, also sterisch mehr behinderten Doppelbindung.

Eine Aufgabe dieser Arbeit war, das chemische Verhalten von Tri-tert.-butylcyclobutadien (4) zu untersuchen, um mit Hilfe dieser Substanz erstmals ein umfassendes Bild der Reaktionsmöglichkeiten eines elektronisch "echten" Cyclobutadiens zu erhalten. Daraus wurden allgemein gültige Aussagen über die Besonderheiten von 4π -Elektronensystemen erwartet.

Diesem Ziel sollte auch der Versuch dienen, durch Auffinden eines Koaleszenzphänomens im ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 bei sehr tiefen Temperaturen eine Doppelbindungsverschiebung 4a $\rightleftharpoons$ 4b nachzuweisen.

Unabhängig davon waren die Aktivierungsparameter der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu bestimmen. Diese Größen erschienen sehr interessant, da die Dimerisierung trotz der sehr hohen Instabilität des 4π -Elektronensystems verhältnismäßig langsam abläuft. Dies ließ einen durch die tert-Butylgruppen verursachten extrem negativen Wert der Aktivierungsentropie vermuten.

Ein weiterer Komplex dieser Arbeit war dem Versuch gewidmet, durch Photoisomerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4 zu dem Derivat 18 des so lange und bisher vergeblich gesuchten Tetrahedrans¹⁸⁾ zu gelangen.



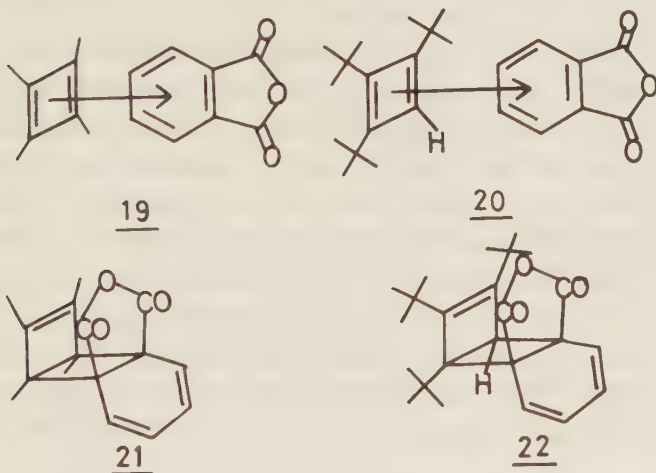
B Allgemeiner Teil

1 Chemische Reaktionen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

1.1 Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Nucleophil

1.1.1 Vorbemerkung

Auf die Tatsache, daß Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) als Nucleophil reagieren kann, stießen wir bei dem Versuch, einen dem Charge-transfer-Komplex 19 analogen Komplex 20 herzustellen.



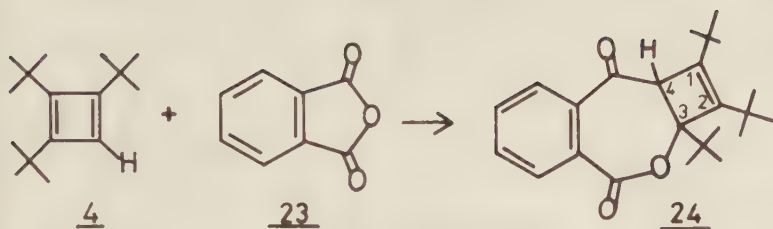
Der rote Komplex 19 ($\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$) entsteht durch Bestrahlen des Anhydrids 21 bei -196°C in einer organischen Matrix²¹⁾. Beim Auftauen dimerisiert das Tetramethylcyclobutadien sofort. Da die Dimerisierung beim Tri-tert.-butyl-cyclobutadien sehr viel langsamer abläuft, könnte man bei Hinzugabe von Phthal-säureanhydrid 23 die Bildung eines in Lösung beständigen Charge-transfer-Komplexes 20 erwarten. Dies geschieht jedoch nicht, vielmehr tritt eine Reaktion ein.

Als Möglichkeit, den Komplex 20 herzustellen, bietet sich danach nur noch die zur Reaktion 21 $\rightarrow$ 19 analoge photochemische Darstellung aus dem - bislang noch nicht zugänglichen - Anhydrid 22 in einer Matrix an, in der eine chemische Reaktion zwischen 4 und dem entstehenden Phthalsäureanhydrid wegen der eingeschränkten Beweglichkeit ausgeschlossen ist.

1.1.2 Reaktion mit Phthalsäureanhydrid

Die sehr große Reaktivität von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) gegenüber Sauerstoff erfordert die Durchführung der Reaktionen unter extremem Luftausschluß. Daher wurden sie in Vakuumapparaturen (Abb. 5) ausgeführt, in denen man im gleichen, von Luft abgeschlossenen Reaktionsraum Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in Lösung herstellen und mit den gewünschten Reagenzien umsetzen kann. Ein kleiner Rest der nach der Belichtung erhaltenen Lösung wird nicht zur Reaktion eingesetzt, sondern in der geschlossenen Apparatur zusammen mit dem Reaktionsgemisch über Nacht belassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann mit Hilfe eines NMR-Spektrums das Vorhandensein des Dimeren 11 von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien überprüft werden. Dies gibt die Gewähr dafür, daß in der Tat Tri-tert.-butyl-cyclobutadien entstanden ist und nicht mit versehentlich in die Apparatur eingedrunenem Sauerstoff abreagiert hat, bevor die gewünschte Reaktion mit dem zugesetzten Reagenz eingetreten ist. Außerdem läßt sich durch Integration des NMR-Spektrums der Umsatz des eingewogenen Dienons 5 und damit die Konzentration an Cyclobutadien 4 bestimmen.

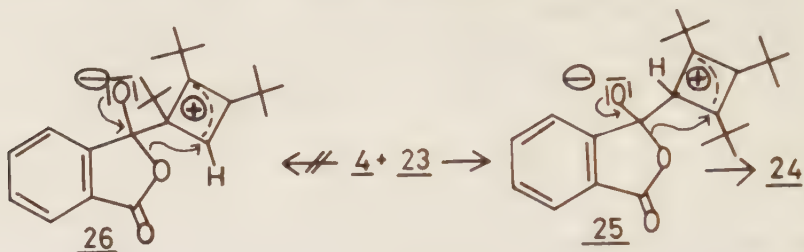
Mischt man nun eine Lösung von Phthalsäureanhydrid 23 in Aceton unter Sauerstoffausschluß mit einer Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4), so läßt sich nach etwa zehn Stunden bei Raumtemperatur nach Abziehen des Lösungsmittels kein dimeres Cyclobutadien 11 feststellen, wie dies in der Kontrollprobe der Fall ist. Nach Abtrennen von überschüssigem Phthalsäureanhydrid und Umkristallisieren erhält man eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 180-181°C, deren spektroskopische Daten mit der Struktur 24 in Einklang gebracht werden können.



Statt der für cyclische Anhydridfunktionen typischen Banden findet man im IR-Spektrum starke Signale bei 1712 cm^{-1} für eine Lacton-C=O-Valenzschwingung und bei 1687 cm^{-1} für eine Keto-C=O-Valenzschwingung. In beiden Fällen ist die Absorption durch Konjugation mit dem aromatischen Ring erniedrigt. Die Anwesenheit von aromatischen Protonen (Multipllett um $\tau = 2.22\text{ ppm}$, 4 H), eines einzelnen Protons (Singulett bei $\tau = 5.84\text{ ppm}$, 1 H) und dreier tert.-Butylgruppen (Singulett bei $\tau = 8.77, 8.94, 9.02\text{ ppm}$, je 9 H) im NMR-Spektrum des Addukts beweist, daß **4** mit **23** reagiert hat. Daß es sich dabei um eine Addition beider Moleküle aneinander handelt, bestätigt die richtige Elementaranalyse und das Massenspektrum. Dort findet sich zwar nicht der M^+ -Peak, jedoch erscheint mit dem Basis-Peak $m/e = 311$ dasjenige Radikalkation, das durch die sehr leicht verlaufende Abtrennung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekülion entsteht. Eine derartige Abspaltung tritt übrigens in allen Massenspektren der untersuchten Derivate des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens auffällig in Erscheinung.

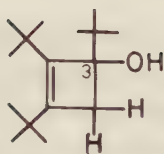
Daß es beim Einwirken von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien **4** auf Phthalsäureanhydrid **23** zu einer Addition an die Anhydridgruppierung kommt, ist nach den oben gemachten Bemerkungen über die grundsätzliche Möglichkeit, daß **4** als Nucleophil reagieren kann, nicht sehr verwunderlich. Immerhin stellen die Carboxyl-Kohlenstoffatome in Anhydriden mit ihrer stark positiven Partialladung einen idealen Ort für nucleophile Angriffe dar.

Bezüglich der Orientierung beim ersten Additionsschritt sind im Prinzip zwei Möglichkeiten denkbar. Es erscheint aus sterischen Gründen günstiger, wenn



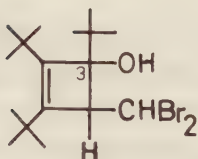
der nucleophile Angriff von dem mit einem H-Atom substituierten C-Atom des Cyclobutadienringes ausgeht, die Reaktion also über das Zwitterion 25 zu dem Endprodukt 24 führt, bei dem die Lactonbrücke am C-Atom 3 und nicht an C-4 verankert ist, wie man das bei intermediärer Bildung des Zwitterions 26 erwarten müßte.

Während die chemische Verschiebung des Cyclobutenprotons im ^1H -NMR-Spektrum keine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden alternativen Strukturen des Addukts zuläßt, kann diese mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums zugunsten der Verbindung 24 getroffen werden. Neben sechs Signalen für die aromatischen C-Atome [$\delta = 136.7, 133.3, 131.5, 131.0, 128.9, 128.6 \text{ ppm}$] und denen der drei tert.-Butylgruppen [$\delta = 39.6, 33.8, 32.1 \text{ ppm}$ (quart. C-Atome); $30.2, 27.2 \text{ ppm}$ (6 bzw. 3 Methyl-C)] erhält man als wertvolle Strukturhinweise Signale für das Keto-C-Atom bei $\delta = 203.5$, das Lacton-C-Atom bei 168.0 und die beiden olefinischen Atome C-1 und C-2 bei 153.0 und 152.7 ppm . Weiterhin findet man ein Signal bei $\delta = 69.0 \text{ ppm}$, das im unentkoppelten Spektrum zu einem Dublett mit $J_{\text{CH}} = 144 \text{ Hz}$ aufspaltet und damit von C-4 stammen muß. Die Entscheidung für die Annahme, daß die Lactonbrücke am C-Atom 3 und nicht am C-Atom 4 verankert ist, ergibt sich aus der chemischen Verschiebung des C-Atoms 3, die mit $\delta = 87.5 \text{ ppm}$ denen der entsprechenden C-Atome in den vergleichbaren Verbindungen 27 - 29 ähnlich ist.



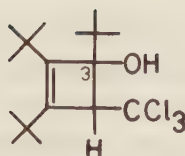
27

$$\delta_{C-3} = 82.8$$



28

$$84.8$$



29

$$85.0 \text{ ppm}$$

Für ein zu einer Ketogruppe α -ständiges C-Atom würde man einen deutlich niedrigeren δ -Wert erwarten.

Der nucleophile Angriff des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens an Phthalsäureanhydrid führt demnach zu dem Zwischenprodukt 25, welches sich durch Wanderung der Carboxylat-Gruppe zum Endprodukt 24 stabilisiert.

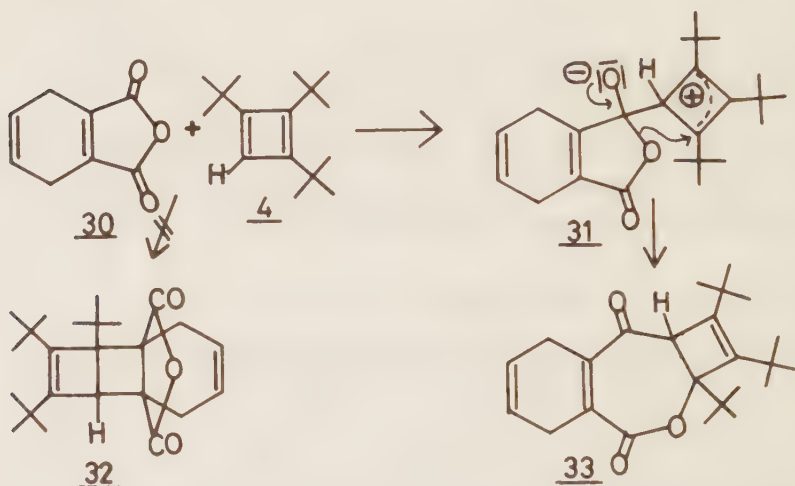
1.1.3 Reaktion mit 1,4 Dihydro-phthalsäureanhydrid

Um neben dem bisher benutzten 2,3,4 Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 5 eine weitere Photovorstufe für Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu erhalten, sollte die Synthese des Anhydrids 22 versucht werden. Als Ausgangsverbindung für 22 kommt das Anhydrid 32 in Frage, das analog der Darstellung der methylsubstituierten Verbindung 21 ²¹⁾ eventuell durch Bromaddition und doppelte HBr-Eliminierung zum gewünschten Produkt 22 umgewandelt werden könnte.

Der Versuch, 32 durch Diels-Alder-Reaktion von 1,4 Dihydro-phthalsäureanhydrid 30 mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) herzustellen, lief jedoch nicht in der erwarteten Weise ab. Er führte vielmehr zur ausschließlichen Bildung des Additionsprodukts 33, ganz analog der Bildung des Addukts 24 aus Phthalsäureanhydrid und Tri-tert.-butyl-cyclobutadien.

Auch hier finden sich im IR-Spektrum des aus Petroläther umkristallisierten Produkts (weiße Kristalle vom Schmp. 157-159°C) keine der charakteristischen Anhydridbanden, sondern die durch Konjugation zu niedrigeren Frequenzen hin verschobenen Absorptionen eine Ketogruppierung (bei 1680 cm⁻¹) und der

Lactonfunktion (bei 1705 cm^{-1}). Auch das NMR-Spektrum läßt sich mit der angenommenen Struktur 31 in Einklang bringen, wobei das Vierringproton mit einem Singulett bei $\tau = 6.03\text{ ppm}$ bei geringfügig höherem Feld als das im Addukt 24 absorbiert. Es kann auch hier angenommen werden, daß der nucleophile Angriff des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens in der sterisch günstigeren Weise von dem das Proton tragenden Kohlenstoffatom ausgeht. Das Zwischenprodukt 31 kann sich anschließend zum Keto-Lacton 33 umlagern.



Die isolierte Verbindung liefert die richtige Elementaranalyse. Im Massenspektrum findet man neben einem nur sehr schwachen M^+ -Peak bei $m/e = 370$ als Basis-Peak wie im Addukt 24 denjenigen, der durch Abspaltung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekülion entstanden ist ($m/e = 313$).

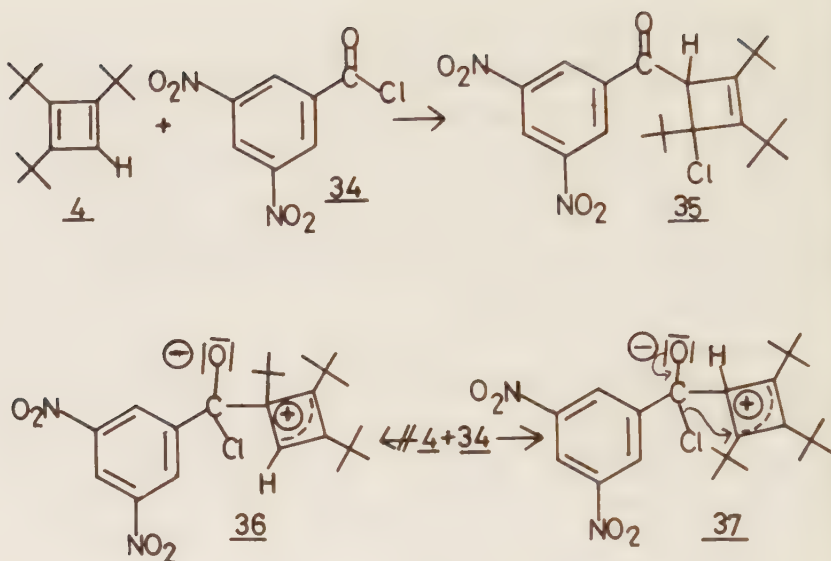
Das bemerkenswerte Ergebnis des beschriebenen Versuchs besteht vor allem in der Tatsache, daß die ionische Reaktion mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Nucleophil nicht nur viel schneller abläuft als die durch sterische Behinderung verlangsamte Dimerisierung zu 11, sondern auch noch viel schneller als die erwartete Diels-Alder-Addition an die Dienophil-Komponente Dihydrophtalsäureanhydrid.

Diese Tatsache steht zunächst in scheinbarem Gegensatz zu der Bildung des Diels-Alder-Addukts 8 aus Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und Maleinsäureanhydrid ^{15,19}). Wie man aber durch Betrachtungen mit Molekülmodellen leicht feststellen kann, ist die für eine Diels-Alder-Reaktion notwendige geometrische Anordnung der beiden Moleküle zueinander mit Dihydrophthalsäureanhydrid sterisch erheblich mehr behindert als die für eine Reaktion an der Carbonylfunktion der Anhydridgruppe notwendige Anordnung. Daher wird in diesem Falle der letztgenannte Reaktionsweg beschritten.

Demgegenüber erscheint die Anordnung im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als nur unwesentlich mehr sterisch behindert als die Stellung für eine Reaktion an der Anhydridgruppe. Daher läuft in diesem Falle die eigentlich zu erwartende synchrone Cycloaddition ab.

1.1.4 Reaktion mit Dinitro-benzoylchlorid

Um die bei den Reaktionen mit Anhydriden gefundene Reaktionsfähigkeit von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) als Nucleophil bei einem anderen Carbonsäurederivat zu bestätigen, wurde eine Lösung von 4 mit einer Lösung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (34) in Aceton gemischt. Die Lösung wurde, wie bei den anderen Reaktionen auch, über Nacht bei Raumtemperatur gehalten, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und zur Entfernung von überschüssigem Dinitrobenzoylchlorid mit gesättigter wäßriger Lösung von Natriumhydrogencarbonat geschüttelt. Das NMR-Spektrum der getrockneten Lösung zeigte neben aromatischen Protonen bei $\tau = 0.91$ ppm und Signalen von tert.-Butylgruppen bei $\tau = 8.75$ und 8.89 ppm ein Singulett bei $\tau = 5.95$ ppm. Dieser Wert entspricht den chemischen Verschiebungen der zu den Ketogruppen α -ständigen Cyclobutenprotonen der Addukte 24 und 33. Man kann daher annehmen, daß die Reaktion nicht über das Zwischenprodukt 36, sondern über Verbindung 37 abläuft.



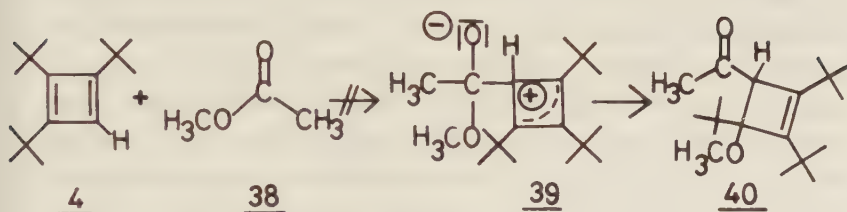
Der Versuch, das Rohprodukt durch Umkristallisieren zu reinigen, um die angenommene Struktur **35** absichern zu können, gelang leider nicht, da die Verbindung nicht stabil war und sie sich - wohl durch Polymerisation - in eine braune, harzartige Masse verwandelte. Dies könnte mit der sicherlich recht leicht ablaufenden Abspaltung eines Chloranions unter Ausbildung eines Allylkations im Vierring zusammenhängen.

1.1.5 Versuch mit Essigsäuremethylester

Um nun einen Eindruck von der Reaktivität des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens als Nucleophil zu erhalten, versuchten wir die Reaktion gegenüber einem elektro-philten Partner mit der nach Säurechloriden und -anhydriden nächstniedrigeren Reaktivität, einem Ester.

Daher wurde zu einer Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien(**4**) ein großer Überschuß von Essigsäuremethylester gegeben. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ließ nur das Vorhandensein von etwas Oxidationsprodukt **12** und

Dimerem 11 des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens erkennen.

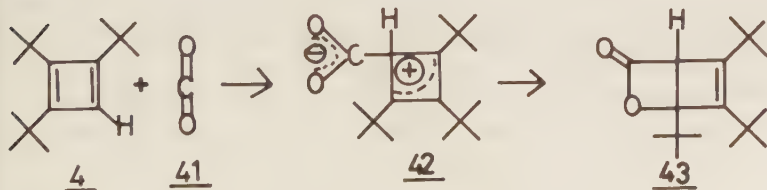


Die Reaktivität des Esters 38 reicht also nicht aus, um erfolgreich gegen die Dimerisierung konkurrieren und über das Zwischenprodukt 39 das denkbare Produkt 40 bilden zu können.

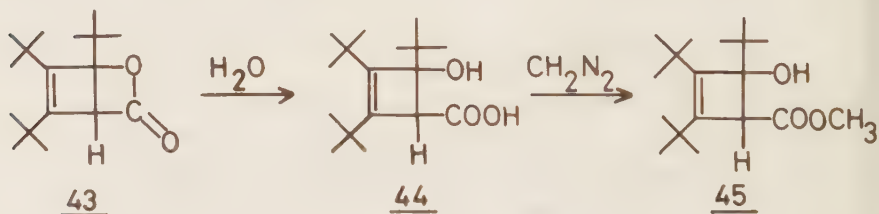
1.1.6 Reaktion mit Kohlendioxid

Eine gute Photovorstufe für Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) sollte das β -Lacton 43 sein, wie die Darstellung von Cyclobutadien (1) aus dem entsprechenden unsubstituierten Lacton unter CO_2 -Abspaltung durch A. KRANTZ und Mitarbeiter²²⁾ und O. L. CHAPMAN und Mitarbeiter²³⁾ vermuten läßt.

Eine elegante Darstellung des Lactons 43 wäre die durch nucleophile Addition von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4 an Kohlendioxid 41 über das Zwischenprodukt 42, das wegen der Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladungen nicht einmal so instabil sein sollte.



Durch eine Lösung von 4 wurde daher in einer Gaseinleitungsapparatur (Abb. 5) viereinhalb Stunden lang bei Raumtemperatur CO_2 geleitet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen gelben Öl bildeten sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur farblose Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert wurden (Schmp. 135°C). Während das ^1H -NMR-Spektrum mit drei tert.-Butylgruppen (Singulets bei $\tau = 1.26$, 1.17 und 1.05 ppm, je 9 H) und einem einzelnen Proton bei $\tau = 6.33$ ppm mit der erwarteten Verbindung 43 in Einklang zu bringen ist, deutet das IR-Spektrum mit einer breiten Absorption von 3620 bis 2320 cm^{-1} auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen mit ausgeprägten Wasserstoffbrücken hin, was auf eine Hydrolyse des Vierring-Lactons 43 zur β -Hydroxycarbonsäure 44 hinweist.



So zeigt denn auch ein in großer Verdünnung in einer 5 cm-Zelle aufgenommenes IR-Spektrum der Substanz in CCl_4 *) zusätzlich zu der oben erwähnten breiten Bande eine scharfe Absorption bei 3520 cm^{-1} für eine unassoziierte OH-Funktion. Außerdem erhält man zwei scharfe Carbonylsignale, und zwar bei 1728 cm^{-1} für die freie Säure und bei 1685 cm^{-1} für die assoziierte Säure. Massenspektrum und Elementaranalyse stehen mit der angenommenen Struktur im Einklang und beweisen die erfolgte Addition von CO_2 und H_2O an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man neben den Signalen der tert.-Butylgruppen [$\delta = 37.7$, 33.7 , 33.3 ppm (quart. C); 31.0 , 30.4 , 27.1 ppm (je 3 Methyl-C)]

*) Ich danke Herrn Dozent Dr. K. Halbritter, Fachbereich Chemie, Marburg, für die Aufnahme des Spektrums und seine Hinweise bei dessen Interpretation.

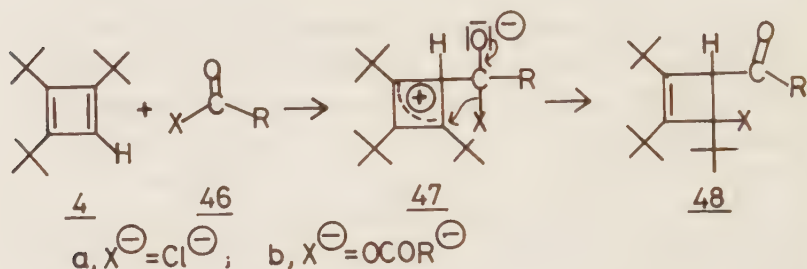
und den beiden olefinischen C-Atomen [$\delta = 154.8$ und 147.9 ppm] als wichtige Strukturhinweise Signale für das Carboxyl-C-Atom bei $\delta = 181.7$ ppm und das dazu benachbarte Cyclobuten-C-Atom bei $\delta = 55.8$ ppm (Aufspaltung in Dublett im off resonance-Spektrum). Für das an die OH-Gruppe gebundene Ring-C-Atom erhält man eine chemische Verschiebung von $\delta = 83.0$ ppm . Dieser Wert stimmt mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome in den unter 1.1.2 angeführten strukturverwandten Verbindungen 27 - 29 überein.

Zusätzlich zu diesen spektroskopischen Strukturbeweisen wurde die Verbindung mit Diazomethan umgesetzt. Diese Reaktion führt glatt zu dem β -Hydroxyester 45, dessen Alkoholfunktion im IR-Spektrum durch eine Absorption bei 3525 cm^{-1} und dessen Estergruppe durch die Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} zu erkennen ist . Im ^1H -NMR-Spektrum findet man neben drei tert.-Butylgruppen die drei Methyl-esterprotonen bei $\tau = 6.33$ und das Cyclobutenproton bei $\tau = 6.40$ ppm . Das alkoholische Proton erscheint bei $\tau = 6.88$ ppm und ist durch das Verschwinden des Signals beim Schütteln der Lösung mit D_2O eindeutig zu identifizieren. Im Gegensatz dazu treten im ^1H -NMR-Spektrum der β -Hydroxysäure 44 weder das alkoholische noch das Säureproton in Erscheinung, da diese wohl zu schnell austauschen.

Nach den experimentellen Daten ist an der Struktur des Additionsprodukts als β -Hydroxycarbonsäure 44 nicht zu zweifeln. Dies bedeutet, daß Tri-tert.-butyl-cyclobutadien glatt CO_2 addiert. Das dabei aller Wahrscheinlichkeit nach entstehende Vierringlacton 43 ist aber so hydrolyseempfindlich, daß es schon mit Luftfeuchtigkeit während der Aufarbeitung sehr schnell die β -Hydroxysäure 44 bildet, was auf Grund der Spannung im Lacton-Vierring nicht überrascht. So beschreibt E.J. COREY ²⁴⁾ den entsprechenden von ihm dargestellten unsubstituierten Grundkörper als hygroskopisch und bei Raumtemperatur an der Luft pyrophor.

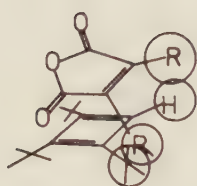
1.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Wie die Reaktionen mit Phthalsäureanhydrid, Dihydrophthalsäureanhydrid, Dinitrobenzoylchlorid und Kohlendioxid zeigen, läßt sich Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) als nucleophiles Reagenz einsetzen. Hierbei folgt im Fall der Carbonsäurederivate 46 auf den ersten Schritt einer nucleophilen Addition von 4 an den elektrophilen Kohlenstoff im zweiten Schritt die Verdrängung der Abgangsgruppe $X^{\ominus}$ und deren Addition an das entstandene Cyclobutenylkation.

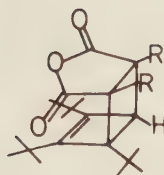


Die Reaktion führt über das Zwitterion 47 zu dem neutralen Keton 48. Als Gruppe $X^{\ominus}$ kommt das Chloranion in einem Carbonsäurechlorid 46a in Frage, welches das recht reaktive Chlorocyclobutenyl-keton 48a liefert. Weitere mögliche Reaktionspartner sind Carbonsäureanhydride 46b mit $X^{\ominus} = ^{\ominus}OCOR$. Bei Verwendung von cyclischen Anhydriden entstehen Keto-Lactone wie 24 und 33.

Bei ungesättigten Anhydriden, die auch als Dienophil in einer Diels-Alder-Reaktion fungieren könnten, muß das Anhydrid jedoch an der Doppelbindung mit sterisch anspruchsvollen Gruppen substituiert sein. Dadurch erhöht sich die Aktivierungsenergie der ohne sterische Hinderung bevorzugt ablaufenden Diels-Alder-Addition mehr als die Aktivierungsenergie der ionischen Addition an der Anhydridfunktion. Dies ist durch verschiedene räumliche Anordnung der Reaktanden in den Übergangszuständen der beiden Reaktionen zu erklären. Wie Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen, ist die sterische Hinderung in der für eine synchrone Cycloaddition zum Produkt 50 notwendigen Lage 49 der beiden reagierenden Moleküle zueinander dann sehr groß, wenn die Substituenten R von H verschieden sind, da diese Substituenten mit einer tert.-Butylgruppe bzw. dem Ringproton des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens kollidieren.



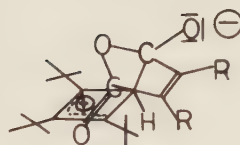
49



50



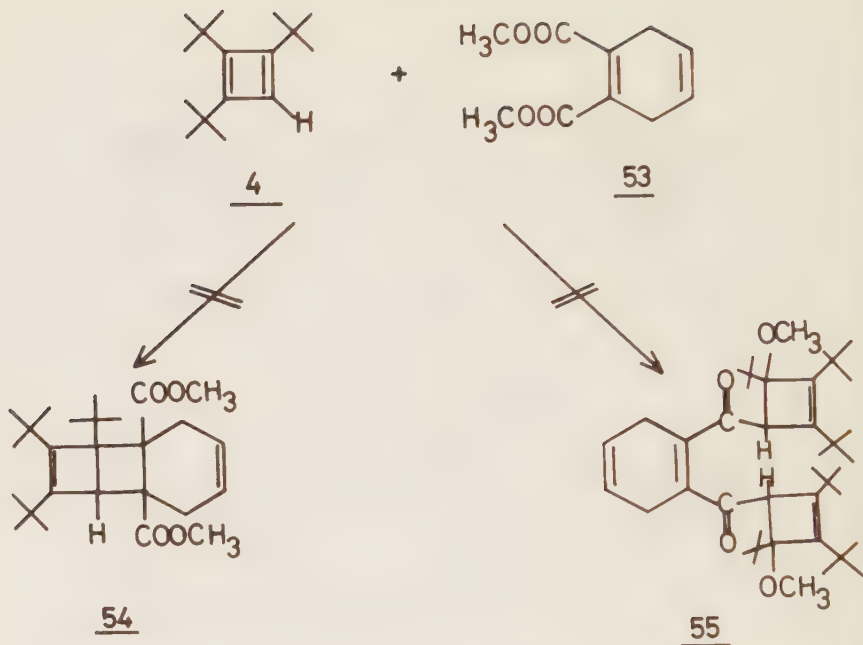
51



52

Sterisch günstiger ist die Anordnung 51, bei der das Anhydrid mit seinem elektro-
philen C-Atom nur an der am wenigsten abgeschirmten Ecke des Moleküls mit dem
hochreaktiven Elektronensystem des Cyclobutadiens in Wechselwirkung treten muß,
um eine Elektronenübertragung und damit die Bildung des Zwitterions 52 zu ermög-
lichen. Hierbei hat die Größe der Substituenten R sicher einen viel geringeren
Einfluß auf die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit als bei
der konkurrierenden Diels-Alder-Addition.

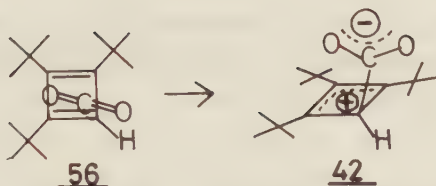
Einen interessanten Hinweis in dieser Richtung gibt der vergebliche Versuch,
1,4 Dihydro-phthalsäuredimethylester (53) mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4)
zur Reaktion zu bringen, wobei nur das Dimere 11 und unumgesetzter Ester 53
isoliert wurden.



Obwohl die ionische Reaktion zum Additionsprodukt 55 auf Grund der zu geringen elektrophilen Potenz des Esters als Konkurrenzreaktion ausfällt, findet auch die eigentlich erwartete Diels-Alder-Addition zum Addukt 54 nicht statt. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der durch den Sechsring vergrößerten sterischen Hinderung, wie ein Vergleich mit den von G. MAIER und A. ALZÉRRECA^{18, 19)} mit Erfolg verwendeten Dienophilen aufzeigt.

Auch die Regiospezifität der ionischen Addition wird bei Betrachtung der Anordnung 51 verständlich, da diese und damit der Angriff an dem den Wasserstoff tragenden Ring-C-Atom sicherlich sterisch begünstigt ist gegenüber einer entsprechenden Wechselwirkung mit einem der mit tert.-Butylgruppen substituierten Cyclobutadien-C-Atome.

Entsprechendes gilt auch für die Reaktion mit CO₂, bei der man im Übergangszustand eine räumliche Anordnung wie z.B. 56 erwartet. Eine solche Annäherung müßte zum Zwischenprodukt 42 führen, in welchem die erste Bindung zu dem sterisch am wenigsten abgeschirmten Kohlenstoffatom des Ringes geknüpft ist. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Annahme.

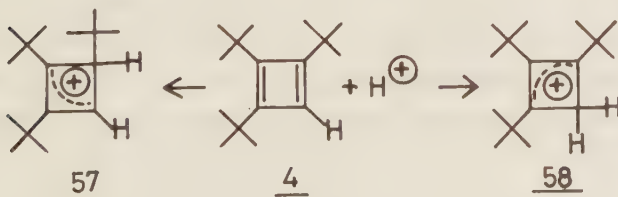


In Bezug auf seine Nucleophilie erweist sich Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als vergleichbar mit den wenig reaktiven metallorganischen Verbindungen wie etwa den Alkyl-Cadmium-Verbindungen. So reicht die Reaktivität von 4 zur glatten Reaktion mit Carbonsäureestern oder Ketonen nicht mehr aus. Exakter ausgedrückt heißt das, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser potentiellen nucleophilen Additionen an relativ wenig aktive Carbonyl-Zentren wesentlich kleiner ist als die der bei den Experimenten ja immer konkurrierenden Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien.

1.2 Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Base

1.2.1 Vorbemerkung

Parallel zu seiner oben dargestellten Nucleophilie gegenüber Elektrophilen sollte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien auch die Eigenschaft besitzen, Protonen gegenüber als Base zu reagieren. Hierbei kann man für eine Addition an der weniger substituierten Doppelbindung zwei verschiedene Angriffe in Betracht ziehen :



Der Angriff des Protons an einem der Ringkohlenstoffatome, die dem mit Wasserstoff substituierten benachbart sind, führt zu dem Cyclobutenylkation 57. Günstig bei der Form 57 ist die Tatsache, daß eine tert.-Butylgruppe aus der Ringebene herausgeklappt ist.

Sterisch ungehinderter und daher wahrscheinlicher ist jedoch die Bildung des Cyclobutenylkations 58, da das nur mit einem Wasserstoffatom substituierte Kohlenstoffatom für ein angreifendes Proton viel leichter zugänglich ist. Diese Möglichkeit entspricht dem sterischen Ablauf bei der Addition von Carbonsäurederivaten und CO_2 .

1.2.2 Reaktion mit Phthalsäure

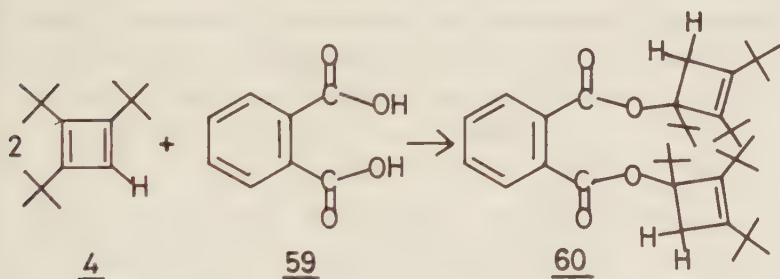
Um die Reaktivität gegenüber Carbonsäuren zu überprüfen, wurde zu einer Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien eine etwa äquimolare Menge an Phthalsäure 59 in Aceton gegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Das Rohprodukt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels durch Auflösen in CCl_4 bei 0°C von unverbrauchter Phthalsäure abgetrennt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung sprach für das Vorhandensein eines Hauptprodukts mit aromatischen Protonen und tert.-Butylgruppen.

Zur weiteren Reinigung wurde das gelbliche Öl, das aus Petroläther nicht auskristallisierte und sich beim Stehen unter Bildung von Phthalsäure zersetzte, an einer Säule an Aluminiumoxid mit einem Petroläther-Äther-Gemisch (10 : 1) chromatographiert. Neben kleinen Mengen der Dienone 5 und 6 wurde als Hauptfraktion eine Substanz erhalten, deren spektroskopische Daten mit denen des Alkohols 27, der im Abschnitt 1.2.5 näher beschrieben wird, übereinstimmen.

Ein kleiner Rest an Rohprodukt wurde zur Vermeidung einer Zersetzung sehr schnell in einem Petroläther-Äther-Gemisch (10 : 1) durch eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte Pasteur-Pipette filtriert. Die Lösung, die direkt nach der gelben Fraktion der Dienone aus der Pipette heraustropfte, enthielt stark angereichertes Hauptprodukt.

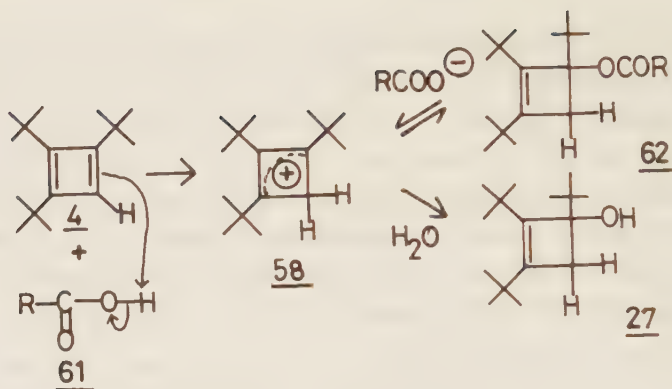
Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen vier aromatische Protonen. Außerdem ist ein AB-System mit insgesamt vier Protonen zu erkennen bei $\tau = 6,88$ und $7,70$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt $J_{AB} = 11,4$ Hz. Dies ist ein Wert, den man für die geminale Kopplung von Cyclobutenprotonen erwarten kann²⁵⁾. Man erhält außerdem drei Singulets für tert.-Butylgruppen bei $\tau = 8,79$, $8,82$ und $8,91$ ppm. Aus der Integration ist zu schließen, daß auf vier aromatische Protonen sechs tert.-Butylgruppen entfallen. Diese NMR-spektroskopischen Daten lassen sich mit der Struktur des Diesters 60 in Einklang bringen.

Bei dieser Struktur ist es auch verständlich, warum das Produkt bei längerem Stehen bzw. noch schneller auf dem polaren Säulenmaterial unter Bildung von Phthalsäure und des Alkohols 27 zersetzt wird.



Formuliert man den Reaktionsmechanismus nämlich einmal allgemein für eine Carbonsäure 61 mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien(4), so wird man als Zwischenprodukt das Cyclobutenylkation 58 annehmen müssen. Wie aus der Kopplungskonstante von $J = 11,4$ Hz hervorgeht, muß die Protonierung an dem mit Wasserstoff gebundenen Ringkohlenstoffatom erfolgt sein, da für vicinale Stellung der Protonen ein erheblich kleinerer Wert gefunden werden muß²⁵⁾.

In einem zweiten Reaktionsschritt kann sich das Cyclobutenylkation 58 mit dem Carboxylatanion zum Ester 62 verbinden. Dieser Schritt dürfte wegen der relativen Stabilität des Carbonsäureanions und des Allylkations 58 reversibel sein. Damit besteht für Wasser die Möglichkeit, über dieses Gleichgewicht durch Reaktion mit 58 den Ester 62 unter Bildung des Alkohols 27 und Rückbildung der



Carbonsäure 61 zu hydrolysieren. Das Entstehen des Alkohols kann als irreversibel angenommen werden, da das Hydroxidion im Vergleich zum Säureanion eine sehr schlechte Abgangsgruppe ist. Die Hydrolyse des Phthalsäurediesters beim längeren Stehen durch Luftfeuchtigkeit ist so zu verstehen. Besonders glatt verläuft die Reaktion auf polarem Säulenmaterial.

An diesem Beispiel wird deutlich, was die Beschäftigung mit den Addukten aus Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und aciden Verbindungen allgemein unangenehm macht. Zwar verlaufen die Additionsreaktionen sehr glatt und mit hohen Ausbeuten an meist öligen Rohprodukten. Diese lassen sich aber nicht umkristallisieren und eine Destillation ist wegen der thermischen Labilität heikel. Somit ist die Hydrolysebereitschaft bei längerem Aufenthalt auf SiO_2 - und Al_2O_3 -Platten und Säulen besonders schwerwiegend, da sie die verbleibende Reinigungsmöglichkeit mit Hilfe der Dünnschicht- oder Säulenchromatographie sehr einengt. Zum Teil kann dieses Problem durch mehrmals hintereinander wiederholte schnelle Filtration über sehr kleine Säulen annähernd gelöst werden. Diese Methode ist jedoch mit geringerer Trennschärfe und recht hohen Substanzverlusten verbunden.

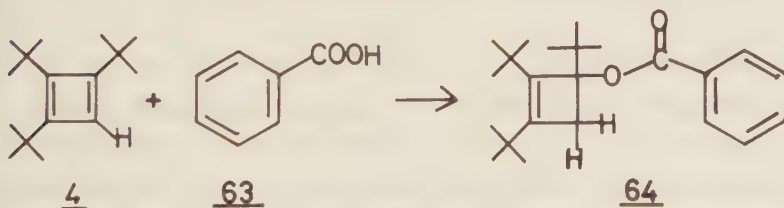
Auf Grund dieser Schwierigkeiten haben wir keine besseren experimentellen Daten zur Absicherung der vorgeschlagenen Struktur 60 des Phthalsäureaddukts mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien erhalten.

1.2.3 Reaktion mit Benzoesäure

Als Modell für die Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) mit Carbonsäuren kann diejenige mit Benzoesäure(63) dienen.

Der Versuch einer fraktionierten Sublimation des Rohprodukts mit Kühlfallen von 0, -78 und -196°C war erfolglos; Säulen- bzw. Dünnschichtchromatographie an SiO₂ oder Al₂O₃ mit den dabei üblichen Verweilzeiten führte unter glatter Hydrolyse zum Alkohol 27. Eine weitgehende Reinigung gelang hingegen in diesem Fall durch die oben beschriebene Schnellchromatographie des Rohprodukts in kleinen Portionen an mehreren mit basischem Al₂O₃ beschickten Pasteur-Pipetten.

Es wurde ein Öl erhalten, das durch geringe Mengen an Cyclopentadienon schwach gelb gefärbt war. IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Daten bestätigten die erwartete Struktur des Benzoesäureesters 64.



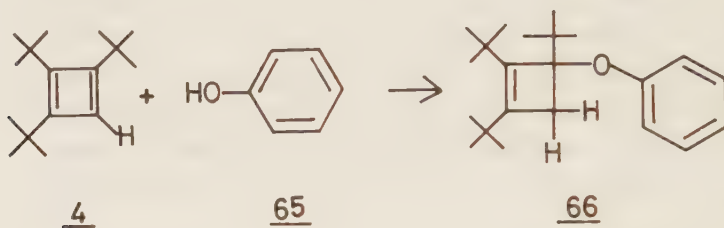
Wie bei dem Diester 60 wird auch hier im ¹H-NMR-Spektrum für die geminalen Ringprotonen ein AB-System mit der Kopplungskonstanten $J = 11.4 \text{ Hz}$ gefunden.

1.2.4 Reaktion mit Phenol

Um eine Aussage über die Stärke der Basizität des Moleküls machen zu können, ist es notwendig, Tri-tert.-butyl-cyclobutadien mit Verbindungen geringerer Säurestärke als Carbonsäuren zur Reaktion zu bringen.

So wurde eine Lösung von 4 mit einer Lösung von Phenol(65) in Aceton gemischt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wies sehr stark auf das Entstehen des

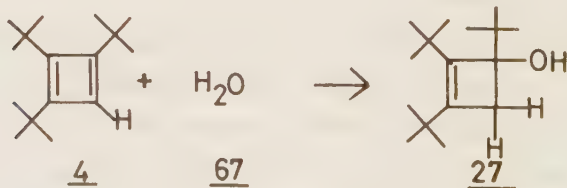
Äthers 66 in hoher Ausbeute hin. Neben aromatischen Protonen erkennt man im Spektrum von 66 das für die geminalen Protonen am Cyclobutenring charakteristische AB-System mit einer Kopplungskonstanten von $J = 12.3 \text{ Hz}$ sowie drei tert.,-Butylgruppen.



Zur Reinigung wurde an einer SiO_2 -Dünnschicht chromatographiert. Neben geringen Mengen der Dienone 5 und 6 konnten als Hauptfraktionen der Alkohol 27 sowie Phenol(65) isoliert werden. Auch der Phenyläther 66 wird demnach auf polarem Absorptionsmaterial hydrolytisch gespalten.

1.2.5 Reaktion mit Wasser

Zur Überprüfung der Frage, ob der durch Hydrolyse der Carbonsäure- und Phenoladdukte entstehende Alkohol 27 auch durch direkte Addition von Wasser an Tri-tert.,-butyl-cyclobutadien zugänglich ist, wurde eine Lösung von 4 mit einem Überschuß von Wasser im Gemisch mit Aceton über Nacht geschüttelt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigten sich die Signale des früher auch schon von MASAMUNE¹⁵⁾ erhaltenen Alkohols 27.



Dünnschichtchromatographie ergab ein farbloses Öl, das sich bei Sublimation (0.02 Torr , 22°C) in farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 44.5°C umwandelte.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält das AB-System der geminalen Protonen am Ring mit Signalen bei $\tau = 7.48$ bzw. 8.18 ppm und einer Kopplungskonstanten von $J = 12.6$ Hz, da die beiden Protonen wegen ihrer cis- bzw. trans-Stellung zur benachbarten Hydroxylgruppe magnetisch nicht äquivalent sind. Die drei tert.-Butylgruppen erscheinen als Singulett bei $\tau = 8.78$, 8.87 und 9.01 ppm. Das alkoholische Proton verursacht kein scharfes Signal, da es wohl zu schnell austauscht.

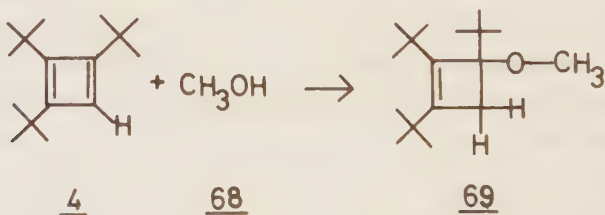
Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man neben den Signalen für die tert.-Butylgruppen [$\delta = 41.8$, 36.5, 33.8 ppm (quart. C); 31.0, 30.1, 26.9 ppm (je 3 Methyl-C)] und den beiden olefinischen C-Atomen [$\delta = 149.3$ und 148.7 ppm] als wichtige Strukturbeweise zwei Signale bei $\delta = 82.8$ ppm für das an die OH-Gruppe gebundene C-Atom und bei $\delta = 32.7$ ppm für das andere allylische Ring-C-Atom. Während das erstere im off resonance-Spektrum als Singulett erscheint, spaltet das letztere unter diesen Aufnahmebedingungen in ein Triplett auf. Dies beweist, daß in dem Additionsprodukt beide allylischen Protonen an dem gleichen Cyclobuten-C-Atom gebunden sind, was mit keiner anderen als der angenommenen Struktur 27 erklärt werden kann.

Das IR-Spektrum enthält als deutlichsten Strukturbeweis ein scharfes Signal bei 3628 cm^{-1} für die Valenzschwingung einer freien OH-Gruppe. Im Massenspektrum findet sich neben einem sehr schwachen M^+ -Peak bei $m/e = 238$ der nach dem Signal für das tert.-Butylkation zweitgrößte Peak mit $m/e = 181$. Er kommt durch das Bruchstück zustande, das durch Abspaltung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekülion entsteht. Dies wie auch die Elementaranalyse bestätigen die angenommene Struktur 27.

1.2.6 Reaktion mit Methanol

Als noch schwächer acide Verbindung wurde Methanol zu einer Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) gegeben. Da das Rohprodukt bei relativ schneller Chromatographie an SiO_2 (Verweilzeit auf der Säule etwa 1/2 h) keine Hydrolyse einzugehen schien, wurde es zur Abtrennung von sehr geringen Mengen an Dienon 6 nochmals chromatographiert (Verweilzeit etwa 5 h). Dabei wandelten sich etwa 90 % des Addukts zum Alkohol 27 um, der Rest an reinem Methanol-Addukt konnte als farbloses Öl isoliert werden.

Die ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren bestätigen die zu erwartende Struktur eines Methyläthers 69. Stärkste Indizien hierfür sind im NMR-Spektrum ein Singulett bei $\tau = 6.72$ ppm für die drei Protonen der an den Sauerstoff gebundenen Methylgruppe sowie ein AB-System für die geminalen Ringprotonen mit $J = 13.2$ Hz. Charakteristische Bande im IR-Spektrum ist die bei 2825 cm^{-1} für die C-H-Valenzschwingung einer Methyläthergruppe. Im Massenspektrum findet man zwar keinen

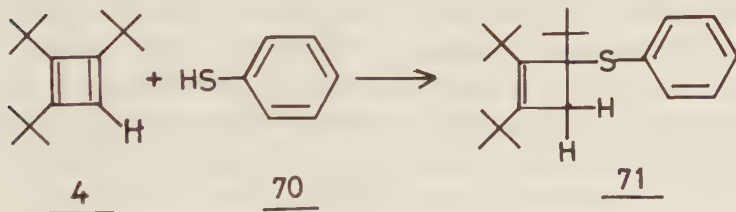


M^+ -Peak, dafür aber ein starkes Signal mit $m/e = 252$ für das Bruchstück, das durch die sehr leicht verlaufende Abspaltung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekülion entsteht.

Wie die Bildung von 69 zeigt, reicht schon die Säurestärke eines Alkohols aus, um Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu protonieren.

1.2.7 Reaktion mit Thiophenol

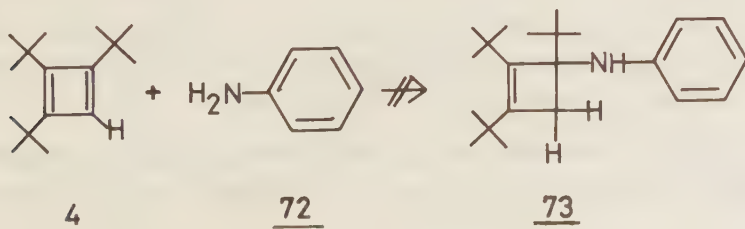
Als weiteres Beispiel für die Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Base wurde die Umsetzung mit Thiophenol durchgeführt. Die Chromatographie des Rohprodukts lieferte ein unangenehm riechendes, farbloses Öl, dem nach den spektroskopischen Daten die erwartete Struktur eines Thioäthers 71 zugeordnet werden mußte.



So zeigt das Massenspektrum mit Feldionisation Peaks bei $m/e = 330$ und 332 für das Molekülion mit ^{32}S bzw. ^{34}S im richtigen Isotopenverhältnis. Für das angenommene Substitutionsmuster am Cyclobutenring charakteristisch ist auch bei dieser Verbindung das AB-System der geminalen Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum mit $J = 13.6 \text{ Hz}$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt desgleichen die angenommene Struktur 71.

1.2.8 Versuch mit Anilin

Es sollte überprüft werden, ob schon die Acidität eines Amins zur Reaktion mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ausreicht. Zu diesem Zweck wurde zu einer Lösung von 4 ein Überschuß an Anilin gegeben. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur konnten im NMR-Spektrum nur unumgesetztes Anilin und das Dimere 11 von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien festgestellt werden.

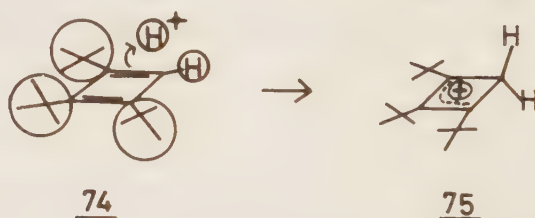


Die Basizität von 4 ist also zu gering, um Anilin ein Proton entreißen und das Addukt 73 bilden zu können.

1.2.9 Diskussion der Ergebnisse

Wie die sehr glatte Darstellung der beschriebenen Addukte mit Protonendonatoren zeigt, zeichnet sich Tri-tert.-butyl-cyclobutadien durch eine starke Basizität aus. Die Protonierung verläuft ausschließlich an dem sterisch begünstigten Kohlenstoffatom des Vierrings. Dies wird durch das Auftreten eines AB-Systems in den ^1H -NMR-Spektren der Addukte mit Kopplungskonstanten zwischen 11,4 und 13,6 Hz eindeutig belegt, da man derartige Werte in einem Cyclobutensystem nur mit einer geminalen Anordnung zweier Protonen erklären kann. Außerdem beweist das off resonance- ^{13}C -NMR-Spektrum des Alkohols 27 mit seiner Aufspaltung des einen Signals für das allylische Cyclobuten-C-Atom in ein Triplett eindeutig die Richtigkeit dieser Zuordnung.

Demnach wird das Cyclobutenylkation 75 aus der sterisch günstigen Anordnung 74 heraus gebildet.



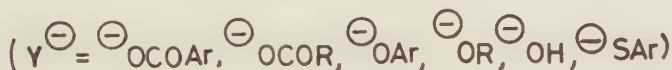
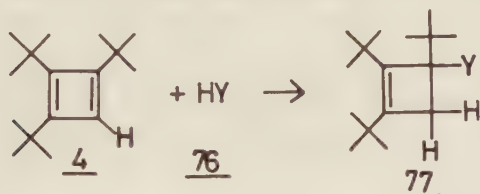
Zur Protonierung reicht dabei schon die Acidität eines Alkohols aus. Dies bedeutet, daß Tri-tert.-butyl-cyclobutadien eine äußerst starke, mit dem Alkoholat-Anion vergleichbare Base ist.

Der zweite Schritt, die Addition des durch Protonenabspaltung entstandenen Anions an das Kation 75 verläuft ähnlich der Bildung des Siebenrings bei der Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien z.B. mit Phthalsäureanhydrid.

Damit gelingt es also, Carbonsäuren, ja sogar Wasser und Alkohol, ohne die dafür normalerweise notwendige Katalyse durch starke Brönstedt- oder Lewis-Säuren

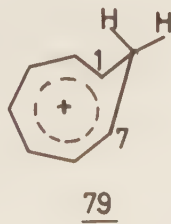
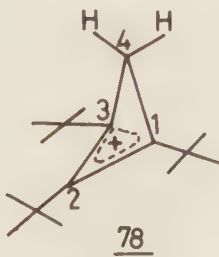
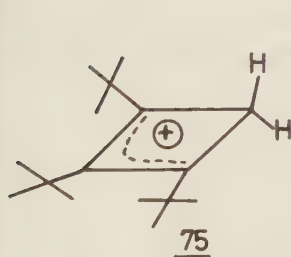
glatt an eine olefinische Doppelbindung zu addieren. Dies spricht für den sehr hohen Energiegehalt des 4 π -Elektronensystems im Cyclobutadien und gibt die Möglichkeit, eine Reihe von Derivaten 77 des Tri-tert.-butyl-cyclobutenringes herzustellen.

Die Produktbildung scheint reversibel zu sein, da sich die Addukte mit Feuchtigkeit, insbesondere bei stark polarisierender Umgebung, zum Alkohol 27 und der entsprechenden Ausgangsverbindung zersetzen. Dies spricht dafür, daß sich die Addukte in



Lösung in einem, wenn auch sehr stark auf der Seite der Addukte liegenden Gleichgewicht mit dem Cyclobutenylkation 75 und dem entsprechenden Anion befinden. Diese an sich erstaunliche Tatsache muß mit besonderer Stabilität des Kations 75 zusammenhängen, die über das auf den ersten Blick für ein Allylkation erwartete Maß hinausgeht.

Eine Erklärungsmöglichkeit bietet hier die Annahme, daß das protonierte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien gar nicht als planares Cyclobutenylkation 75, sondern als Homo-cyclopropenyl-Kation 78 aufzufassen ist.



Für ein solches elektronisches System, in dem man eine Wechselwirkung der p-Orbitale an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 annimmt, wird mit der HMO-Theorie eine Delokalisierungsenergie berechnet, die zwischen der für ein Allylkation und der des aromatischen Cyclopropenylkations liegt. Ein derartiges System, bei dem also trotz eines unterbrochenen σ -Gerüsts durch Delokalisation von Elektronen ein niedrigerer Energiezustand erreicht wird, wird homoaromatisch genannt ²⁶⁾. Bekanntestes Beispiel dafür ist das Homotropyliumkation 79, bei dem wegen starker 1,7-Orbitalüberlappung die Methylengruppe aus der Molekülebene heraussteht. OLAH und Mitarbeiter ²⁷⁾ haben gezeigt, daß das unsubstituierte, durch Protolyse von Essigsäurecyclobutenylester mit magischer Säure hergestellte Cyclobutenylkation in der Tat als homoaromatisches Homocyclopropenyl-Kation (78, ohne tert.-Butylgruppen) zu beschreiben ist.

Das in dieser Arbeit postulierte protonierte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien sollte nun aber mehr noch als die entsprechende unsubstituierte Verbindung zur Ausbildung eines homoaromatischen Systems der Form 78 prädestiniert sein. Denn durch die dabei geschaffene nichtplanare Struktur des Vierrings muß sich die gegenseitige sterische Behinderung der tert.-Butylgruppen nicht unerheblich verringern, da sie in dieser Form weiter voneinander entfernt sind.

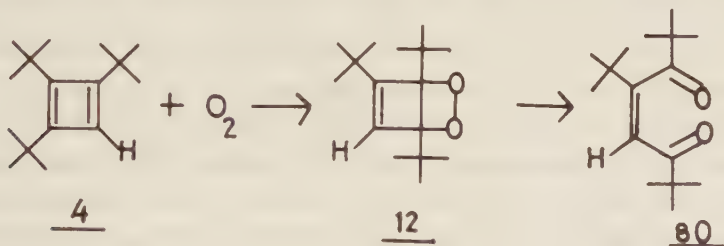
Aus den genannten Gründen erscheint die Annahme eines Tri-tert.-butyl-homocyclopropenyl-Kations 78, das durch Homoaromatizität und verringerte sterische Hinderung stabilisiert ist, durchaus sinnvoll. Dies erklärt, warum die Addukte der Art 77 auch ohne Anwesenheit z.B. von starken Säuren in gewissem Ausmaß ionisch dissoziieren und daher auch leicht hydrolysieren.

Eine entsprechende Stabilisierung durch Homoaromatizität ist auch bei den Zwitterionen vom Typ 47 anzunehmen, die bei den im voranstehenden Abschnitt besprochenen nucleophilen Additionen entstehen.

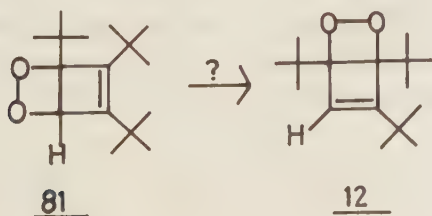
1.3 Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Diradikal

1.3.1 Vorbemerkung

Schon bei ihren ersten Versuchen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien hatten G. MAIER und A. ALZÉRRECA¹⁸⁾ festgestellt, daß diese Verbindung extrem schnell mit dem Diradikal Sauerstoff reagiert und dabei merkwürdigerweise ausschließlich die höher substituierte Doppelbindung angegriffen wird.



Das dabei gebildete Dioxetan **12** wandelt sich thermisch oder bei Chromatographie an SiO_2 sehr leicht in das Diketon **80** um. Die erstaunliche Tatsache, daß das angreifende Sauerstoffmolekül im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Additionen an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien an die sterisch mehr behinderte Doppelbindung addiert wird, legt die Vermutung eines mehrstufigen Mechanismus nahe¹⁹⁾. Hierbei könnte eventuell aus dem kinetisch bevorzugten primären Additionsprodukt **81** an der weniger substituierten Doppelbindung durch thermische Umlagerung das thermodynamisch stabilere Dioxetan **12** gebildet werden, bei dem die sterisch ungünstige Anordnung von zwei benachbarten tert.-Butylgruppen in der Ringebene vermieden wird.



Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde ein abgeschmolzenes NMR-Rohr, in dem eine Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien hergestellt worden war, bei -78°C geöffnet und die Reaktion der dem Luftsauerstoff ausgesetzten Lösung bei der gleichen Temperatur mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie verfolgt. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion selbst bei dieser tiefen Temperatur sehr schnell - praktisch diffusionskontrolliert - ablief. Als Reaktionsprodukt konnte ausschließlich das schon bekannte Dioxetan 12 beobachtet werden. Dieses Versuchsergebnis legt die direkte Bildung des Dioxetans 12 nahe.

An der Struktur von Verbindung 12 und dem daraus entstehenden Diketon 80 ist nicht zu zweifeln. So bestätigt ein von uns aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum des bei der Chromatographie des Dioxetans 12 gebildeten Produkts die von G. MAIER und A. ALZÉRRECA angenommene Struktur 80. Neben Signalen für die tert.-Butylgruppen [$\delta = 44.0, 43.2, 36.4 \text{ ppm}$ (quart. C); $30.9, 28.4, 26.3 \text{ ppm}$ (je 3 Methyl-C)] erhält man dabei als wichtigste Strukturhinweise Signale für die beiden Carbonyl-C-Atome bei $\delta = 216.6$ und 204.0 ppm , für das mit der tert.-Butylgruppe substituierte olefinische C-Atom bei $\delta = 167.5 \text{ ppm}$, und das das Proton tragende olefinische C-Atom bei $\delta = 119.5 \text{ ppm}$.

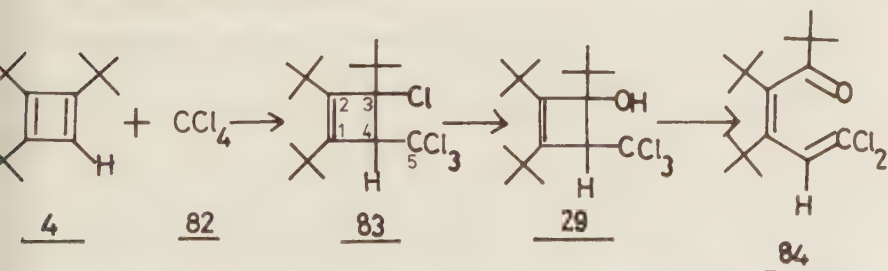
Auf die Tatsache, daß neben der Reaktion mit Sauerstoff noch eine ganze Reihe andere radikalisch verlaufende Additionen an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ohne Anwesenheit von Radikalbildnern möglich sind, stießen wir durch Zufall. Wie schon unter 1.1.7 beschrieben, sollte versucht werden, ein Diels-Alder-Addukt von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und 1,4 Dihydro-phthalsäuredimethylester herzustellen. Hierbei wurde statt des von uns normalerweise zum Lösen des Reagenzes benutzten Acetons aus Versehen Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Dieses Lösungsmittel war aber auch von A. ALZÉRRECA z. B. bei der entsprechenden Reaktion mit Maleinsäureanhydrid ohne Komplikationen benutzt worden¹⁹⁾. In unserem Fall machte jedoch die Strukturaufklärung des bei der Reaktion in sehr guten Ausbeuten angefallenen Produkts große Schwierigkeiten, da die spektroskopischen Daten nicht mit einem irgendwie gearteten Reaktionsprodukt mit dem Dihydro-phthalsäureester in Einklang gebracht werden konnten.

Den Schlüssel zur Lösung des Problems brachte die genaue Betrachtung des Massenspektrums, in dem zu unserer großen Überraschung auf Grund seiner Isotopenverteilung die Anwesenheit von Chlor festgestellt wurde ^{*)} Ein entsprechender Kontrollversuch von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien mit reinem CCl_4 ergab das gleiche Produkt, während mit Dihydro-phthalsäureester in Aceton keine Reaktion beobachtet werden konnte. Der Tatsache, daß Dihydro-phthalsäureester im Gegensatz zu Maleinsäureanhydrid eben nicht mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien reagierte und als Konkurrenzreaktion ausfiel, verdanken wir das Auffinden der Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien mit CCl_4 .

1.3.2 Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff

Zu einer Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in 2-Methylbutan wurde ein Überschuß von CCl_4 gegeben, und zwar im Dunkeln, um eine photochemische Radikalbildung ausschließen zu können. Das Gemisch blieb bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl enthielt kein Dimeres, sondern bestand bis auf geringe Verunreinigungen aus einer einheitlichen Substanz, die durch Sublimation weiter gereinigt, jedoch wegen ihrer Empfindlichkeit nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Nach den spektralen Daten ist ihr die Struktur 83 zuzuordnen. So zeigt das Massenspektrum mit Peaks bei $m/e = 338$ und 336 (M^+ minus HCl) und $m/e = 317$ und 315 (M^+ minus tert.-Butyl), daß die Verbindung ein Addukt von



Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und CCl_4 im Verhältnis 1 : 1 sein muß.

^{*)} Ich danke Herrn Dr. K. STEINBACH, Fachbereich Chemie, Marburg, für diesen Hinweis.

Neben einem uncharakteristischen IR-Spektrum erhält man das für diese Verbindung zu erwartende ^1H -NMR-Spektrum mit Singulets für die tert.-Butylgruppen [$\tau = 8.60$ ppm (18 H) und $\tau = 8.83$ ppm (9 H)] und für das Ringproton bei $\tau = 6.09$ ppm. Wichtige Strukturhinweise liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum. Neben Signalen für die tert.-Butylgruppen [$\delta = 41.7, 34.5, 33.8$ ppm (quart. C-Atome); 31.4, 30.4, 28.4 ppm (je 3 Methyl-C)] und die beiden olefinischen Atome C-1 und C-2 [$\delta = 156.9$ und 149.5 ppm] findet man das Trichlormethyl-C-Atom 5 mit $\delta = 101.7$ ppm, das mit Chlor substituierte Ring-C-Atom 3 mit $\delta = 82.2$ ppm sowie das C-Atom 4 mit $\delta = 68.0$ ppm (Aufspaltung in Dublett bei off resonance).

Neben den spektroskopischen Daten sichern auch die Folgereaktionen die angenommene Struktur 83 ab. So entsteht aus 83 bereits beim längeren Stehen an der Luft der Alkohol 29, dessen OH-Gruppe sich im IR-Spektrum durch eine Absorption bei 3605 cm^{-1} bemerkbar macht. Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren sind, wie zu erwarten, denjenigen der Muttersubstanz sehr ähnlich; das alkoholische Proton erscheint im Protonenresonanz-Spektrum wegen zu schnellen Austausches nicht. Das Massenspektrum bestätigt die Molmasse.

Erwärmen oder auch Chromatographie von 83 oder 29 führten unter Abspaltung von HCl glatt zu dem stabilen Endprodukt 84, das in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 96°C erhalten wurde.

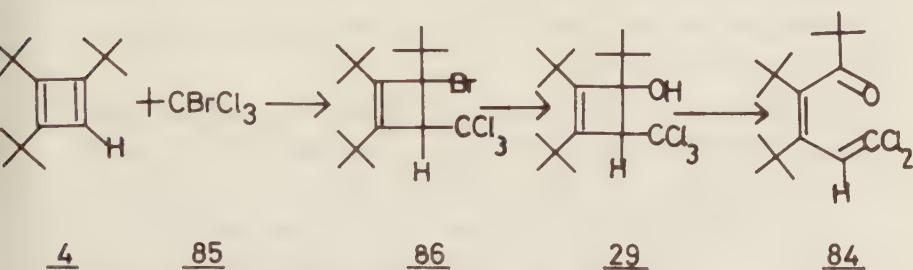
Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigt eindeutig die Summenformel des Moleküls, die auch durch die korrekte Elementaranalyse gestützt wird. Im IR-Spektrum macht sich die α, β -ungesättigte Keto-Funktion durch eine Absorption bei 1680 cm^{-1} bemerkbar. Neben den Singulets der tert.-Butylgruppen [$\tau = 1.31$ (18 H) und $\tau = 1.16$ ppm (9 H)] erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als wichtiger Strukturhinweis ein olefinisches Proton bei $\tau = 3.68$ ppm.

Als sehr gute Methode zur Strukturbestimmung erwies sich auch in diesem Fall wieder die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Neben Signalen für die tert.-Butylgruppen [$\delta = 44.5, 37.7, 34.4$ ppm (quart. C-Atome); 32.9, 32.2, 29.5 ppm (je 3 Methyl-C)] findet man das eines Carbonyl-C-Atoms bei $\delta = 213.5$ ppm sowie vier Signale für olefinische C-Atome bei $\delta = 149.8, 136.2, 133.2$ und 125.5 ppm. Das Signal mit $\delta = 133.2$ ppm spaltet im off resonance-Spektrum in ein

Dublett auf und ist damit dem Kohlenstoff zuzuordnen, der das H-Atom trägt. An der korrekten Struktur des Additionsprodukts 83 und dessen Folgeprodukte 29 und 84 bestehen demnach keine Zweifel. Um die gefundene Addition von CCl_4 an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4), die erstaunlicherweise keiner Startreaktion bedarf, durch weitere Beispiele zu ergänzen, wurden in der Folge Versuche mit anderen Halogenmethanen durchgeführt.

1.3.3 Reaktion mit Bromtrichlormethan

Als noch empfindlicher als 83 erweist sich das bei Einwirkung von Bromtrichlormethan auf Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) im Dunkeln glatt und in hoher Ausbeute entstehende Addukt 86, das schon im Kühlschrank durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert.

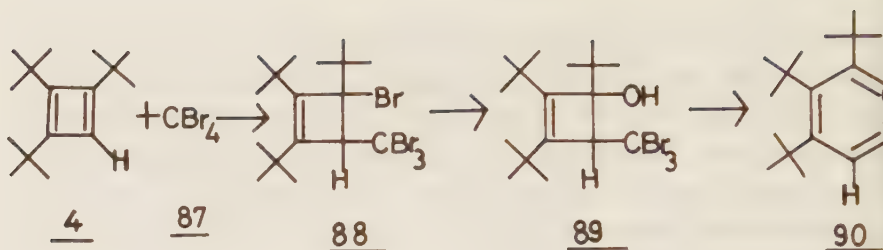


Das bei der Hydrolyse gebildete HBr und das Auftreten des schon beschriebenen Alkohols 29 zeigen, daß bei der Reaktion mit 4 die Bruchstücke $\text{Br}\cdot$ und $\cdot\text{CCl}_3$ und nicht etwa $\text{Cl}\cdot$ und $\cdot\text{CBrCl}_2$ addiert werden. Bei der Chromatographie von 86 entsteht ebenfalls wie bei dem entsprechenden CCl_4 -Addukt 83 das Keton 84.

1.3.4 Reaktion mit Tetrabrommethan

Besonders leicht wandelt sich das aus Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) und CBr_4 im Dunkeln glatt entstehende Additionsprodukt 88 in das offenkettige Keton 90 um.

Die ^1H -NMR- und IR-Spektren der Verbindungen 88 und 89 sind denen der entsprechenden mit Chlor substituierten Verbindungen 83, 86 bzw. 29 sehr ähnlich.



Wegen ihrer großen thermischen Instabilität und Hydrolysebereitschaft bei chromatographischer Trennung können die Vierring-Derivate 88 und 89 nicht analysenrein erhalten werden.

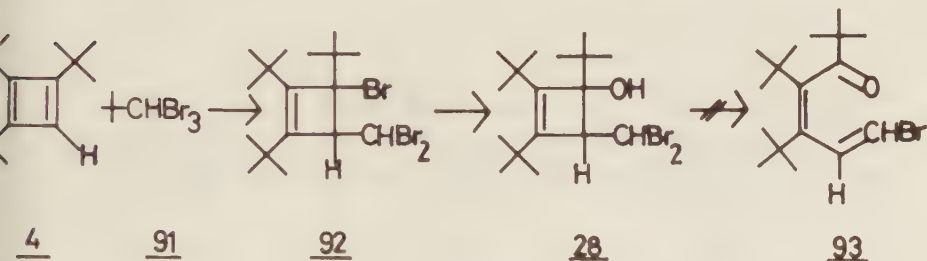
Eine korrekte Elementaranalyse lieferte jedoch das stabile Keton 90, das durch Chromatographie von 89 und Umkristallisieren aus Petroläther in Form farbloser Nadeln mit dem Schmelzpunkt 103°C erhalten wurde. Das Massenspektrum bestätigt die angenommene Molmasse.

Die IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren des ringgeöffneten Produkts 90 sind wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit den entsprechenden des Dichlorketons 84 sehr gut zu vergleichen. So tritt die Carbonyl-Absorption der Verbindung im IR-Spektrum ebenfalls bei 1680 cm^{-1} auf, einer für α, β -ungesättigte Ketone typischen Wellenzahl. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint neben den Singulets der tert.-Butylgruppen [$\tau = 8.70, 8.73$ und 8.86 ppm (je 9 H)] das des olefinischen Protons bei $\tau = 3.19\text{ ppm}$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt außer den tert.-Butylgruppen [$\delta = 44.7, 37.4, 34.4\text{ ppm}$ (quart. C); $32.8, 32.5, 29.7\text{ ppm}$ (je 3 Methyl-C)] als wichtige Strukturhinweise das Carbonyl-C-Atom mit $\delta = 213.3\text{ ppm}$, die beiden olefinischen C-Atome mit $\delta = 149.3$ und 138.5 ppm und das das Proton tragende C-Atom mit $\delta = 141.6\text{ ppm}$. Das endständige olefinische C-Atom erscheint mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 96.9\text{ ppm}$ bei höherem Feld als normale olefinische C-Atome, ein Effekt, der bei mehrfacher Substitution durch Brom allgemein beobachtet wird.

Die Strukturen des Addukts 88 von CBr_4 an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und dessen Folgeprodukte 89 und 90 sind damit durch die experimentellen Ergebnisse abgesichert.

1.3.5 Reaktion mit Bromoform

Als ebenfalls genügend reaktionsfähig für eine Addition an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ohne Zugabe von Radikalstartern oder Bestrahlung erwies sich Bromoform. Das bei der Reaktion erhaltene Rohprodukt wurde an SiO_2 chromatographiert. Die dabei erhaltene Substanz ließ sich auf Grund der spektroskopischen Daten eindeutig als Alkohol 28 identifizieren.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 28 zeigt neben Singulets für die tert.-Butylgruppen [$\tau = 8.70, 8.74$ und 8.97 ppm (je 9 H)] zwei miteinander koppelnde Protonen mit Dubletts bei $\tau = 4.00$ und 6.68 ppm ($J = 2.4$ Hz). Das Singulett eines dritten Protons bei $\tau = 7.62$ ppm verschwindet beim Schütteln mit D_2O , stammt also von der Alkoholfunktion. Diese macht sich auch im IR-Spektrum durch eine Absorption bei 3587 cm^{-1} bemerkbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man Signale der tert.-Butylgruppen [$\delta = 38.0, 33.7, 32.8$ ppm (quart. C-Atome); $\delta = 30.8$ und 27.6 ppm (6 bzw. 3 Methyl-C)], der beiden olefinischen C-Atome ($\delta = 154.7$ und 150.4 ppm) und des an die OH-Gruppe gebundenen Ring-C-Atoms ($\delta = 84.8$ ppm). Die beiden restlichen Signale bei $\delta = 58.9$ und 50.9 ppm spalten im off resonance-Spektrum in Dubletts auf und stammen daher von den beiden C-Atomen, die je ein H-Atom tragen. Da auch das Massenspektrum mit der angenommenen Struktur 28 übereinstimmt, kann diese wohl als gesichert gelten.

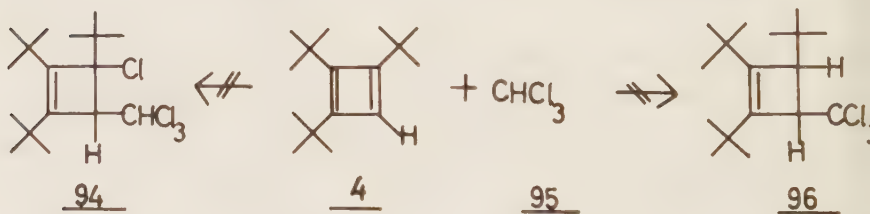
Dies bedeutet, daß bei der Umsetzung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien mit CHBr_3 eine den oben beschriebenen Reaktionen analoge Addition der beiden Bruchstücke $\text{Br}\cdot$ und $\cdot\text{CBr}_2\text{H}$ unter Bildung des Addukts 92 erfolgt. Daß dabei nicht die Bruchstücke $\text{H}\cdot$ und $\cdot\text{CBr}_3$ addiert wurden, geht aus der Struktur des Folgeprodukts 28

eindeutig hervor und steht im Einklang mit dem Verhalten von CHBr_3 bei dessen Additionen an Doppelbindungen mit Hilfe von Radikalstartern ²⁸⁾.

Festzustellen ist, daß bei der Chromatographie von 92 oder 28 keine Ringöffnung zu einem Keton 93 eintritt, wie man das entsprechend bei den anderen oben beschriebenen Addukten beobachtet. Auch bei leichtem Erwärmen bleibt die Substanz unverändert; Erhitzen auf 130°C (0.5 h) führt zu einem nicht weiter untersuchten komplexen Produktgemisch.

1.3.6 Versuch mit Chloroform

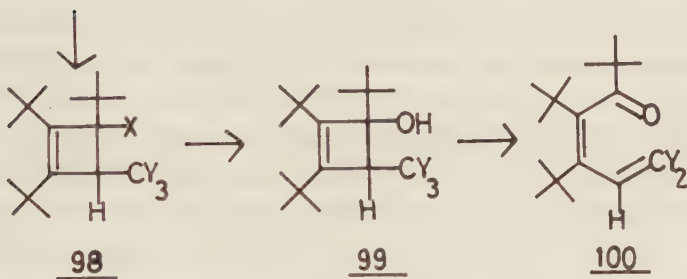
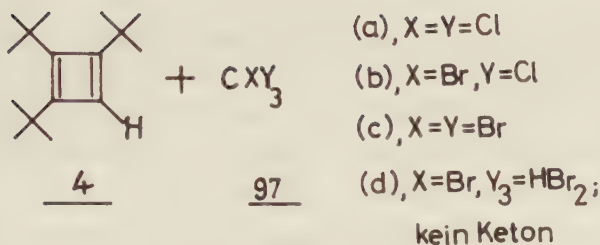
Wie ein entsprechender Versuch zeigte, bei dem wir eine Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) mit einem Überschuß von CHCl_3 über Nacht im Dunkeln stehen ließen, reagieren diese beiden Substanzen nicht mehr miteinander.



Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde nur das Dimere 11, aber keines der beiden denkbaren Addukte 94 oder 96 gefunden. Die Reaktivität von Chloroform reicht also nicht mehr aus, um ohne die Hilfe von Radikalstartern an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu addieren.

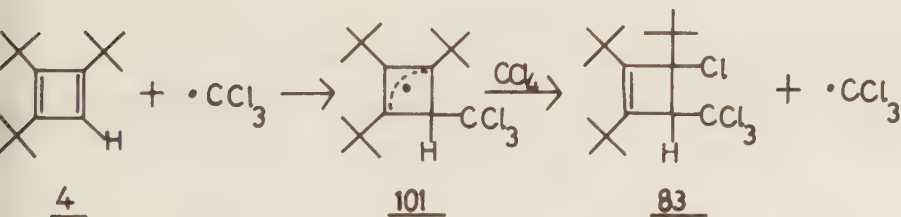
1.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien geht also mit einer Reihe von Halogenmethanen Reaktionen ein, die man von einem Diradikal erwartet.



Die dabei entstehenden Additionsprodukte vom Typ 98 hydrolysieren leicht zu den entsprechenden Alkoholen 99, die ihrerseits - mit Ausnahme des CHBr_3 -Addukts - durch Ringöffnung glatt die stabilen Dihalogenketone 100 bilden.

Als Mechanismus der Addition - formuliert für die Reaktion mit CCl_4 - bietet sich eine über das Zwischenprodukt 101 ablaufende Radikalkette an.

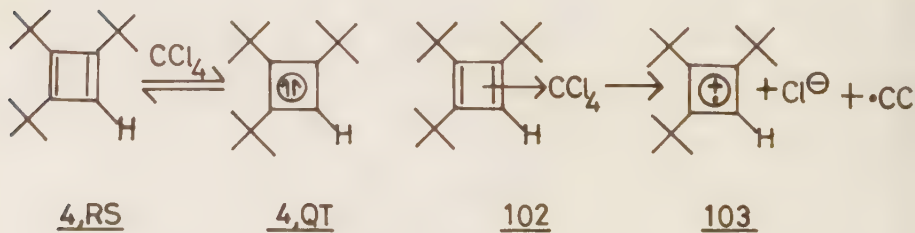


Erstaunlich ist die stereospezifische Bildung der Addukte. Zwar konnte nicht geklärt werden, ob jeweils das trans- oder das cis-Additionsprodukt gebildet wird; Daß aber nur eins von beiden vorliegt, ist unzweifelhaft.

Für eine trans-Addition spricht, daß im zweiten Schritt der Reaktion das Chlor-Atom aus sterischen Gründen sicher besser von der Seite des Ringes her in das Radikal 101 eintreten kann, die dem raumerfüllenden Trichlormethyl-Substituenten entgegengesetzt ist. Bei Annahme einer relativ synchronen Addition, beispielsweise aus einem Charge-transfer-Komplex der Art 102 heraus, kann man sich aber auch die ausschließliche Entstehung des cis-Addukts vorstellen.

Da die genannten Additionen keines Initiators bedürfen, ist es von besonderem Interesse, die Ursache für die Auslösung dieser überraschenden Radikalreaktionen (Autoxidation und Addition der Halogenmethane) zu kennen. Zwei Alternativen bieten sich an: Da der rechteckige Singulett- und der quadratische Triplett-Zustand von 4 wahrscheinlich energetisch nahe beisammen liegen und CCl_4 mittels eines Schweratomeffektes die gegenseitige Umwandlung dieser beiden Spezies beschleunigen kann ²⁹⁾, ist es möglich, daß die gefundenen Reaktionen von dem im Gleichgewicht mit dem rechteckigen Singulett-Cyclobutadien (4, RS) vorliegenden Triplett-Molekül (4, QT) ausgehen.

Ein Gleichgewicht $\text{RS} \rightleftharpoons \text{QT}$ erscheint nach Ergebnissen von ESR-Messungen nicht unwahrscheinlich. So beobachteten wir bei orientierenden Vorversuchen, die bei Prof. Dr. J. F. M. OTH, ETH Zürich, durchgeführt wurden, im Photolysat des Dienons 5 das Auftreten einer Triplett-Spezies im ESR-Spektrum. Grobe Abschätzungen ergaben einen Anteil an der Gesamtmenge von etwa 0.01 % bei -140°C .

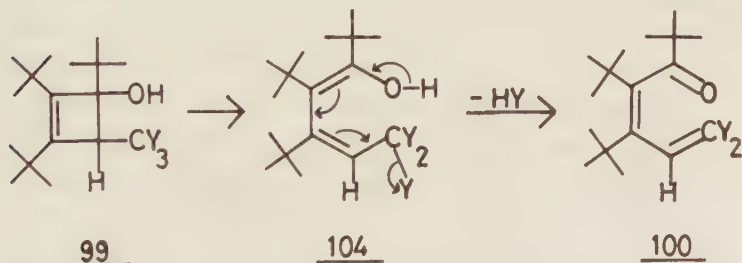


Die Erklärung kann aber auch in den extrem guten Donoreigenschaften von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien liegen, die sich z.B. bei den ionischen Reaktionen deutlich bemerkbar machen. Dann ist in Analogie zu ähnlichen Reaktionen von Aminen ³⁰⁾ und

elektronenreichen Olefinen ³¹⁾ ein Elektronenübergang im Charge-transfer-Komplex 102 unter Bildung des Radikalkations 103 und des Trichlormethyl-Radikals als Startreaktion anzusehen. Die Ausnahmestellung des Cyclobutadiens 4 bleibt davon aber unberührt, da bei diesem Molekül der Elektronenübergang nicht wie bei Amin/ CCl_4 -Komplexen einer zusätzlichen Anregung ³²⁾ durch Licht oder Metallionen bedarf.

Die Hydrolyse der Addukte 98 zu Alkoholen vom Typ 99 verläuft analog zu der Bildung des Alkohols 27 aus den Säureaddukten und ist daher nicht weiter verwunderlich.

Für die Bildung der offenkettigen Ketone vom Typ 100 kann man im ersten Schritt eine durch den push-pull-Effekt der polaren Substituenten erleichterte Cyclobuten-Butadien-Ringöffnung annehmen ³³⁾. Aus dem dabei entstehenden Enol 104 kann sich durch Eliminierung von HX das wegen der drei konjugierten Doppelbindungen thermodynamisch sicher recht stabile Keton 100 bilden.

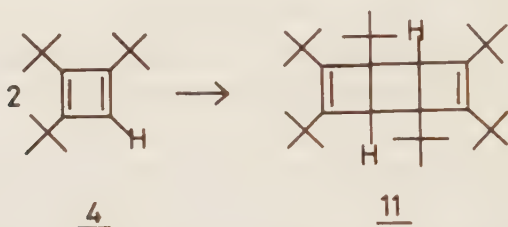


Im Fall des CHBr_3 -Addukts ist der elektronische Einfluß der CHBr_2 -Gruppe wohl zu gering, um eine eventuell über dipolare Zwischenstufen verlaufende Ringöffnung unter milden Bedingungen zu ermöglichen.

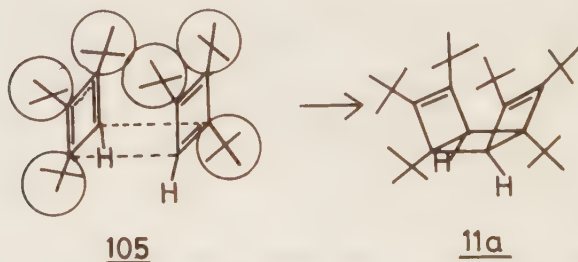
1.4 Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

1.4.1 Vorbemerkung

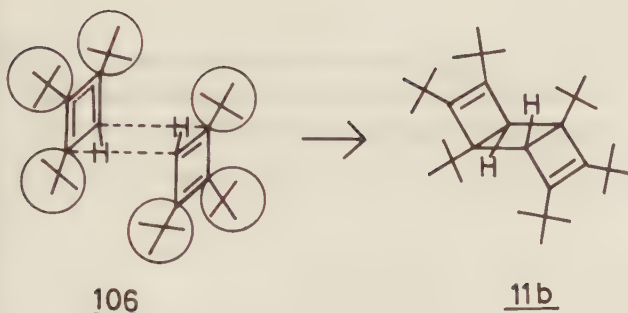
Wie von G. MAIER und A. ALZÉRRECA gefunden ¹⁶⁾, dimerisiert Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4 in Lösung zum Kohlenwasserstoff 11.



Als Reaktionsmechanismus muß eine synchrone Cycloaddition angenommen werden. Ob dabei der syn-Tricyclus 11a oder der anti-Tricyclus 11b gebildet wird, war noch nicht mit Sicherheit abgeklärt.



Allgemeine Erfahrungen bei Diels-Alder-Reaktionen, die in der endo-Regel nach ALDER und STEIN ²⁰⁾ zusammengefaßt werden, lassen einen Übergangszustand der Form 105 erwarten. In dieser Lage können nämlich die π -Elektronen der nicht direkt an der $[4+2]$ -Cycloaddition beteiligten Doppelbindung des Dienophils durch bindende Wechselwirkung zum Dien die Aktivierungsenergie senken. Dadurch muß, vom elektronischen Standpunkt gesehen, die Reaktion von 105 zum syn-Tricyclus 11a schneller ablaufen als die Dimerisierung über die Anordnung 106 zum anti-Tricyclus 11b, da dort eine zusätzliche bindende Wechselwirkung nicht möglich ist.



Es ist nun aber in diesem speziellen Fall die Frage, ob nicht die sehr große sterische Hinderung in der syn-Anordnung 105 im Vergleich zu der weniger ungünstigen anti-Stellung in 106 die elektronische Bevorzugung von 105 übertrifft. Dies müßte dann zur Bildung des anti-Dimeren 11b führen.

Die über den Übergangszustand 105 verlaufende Dimerisierung zu 11a ist nun gerade diejenige [4+2]-Cycloaddition, bei der sich die entgegengesetzt wirkenden Effekte der sterischen Behinderung und der elektronischen Bevorzugung des Übergangszustandes zum endo-Produkt wohl am stärksten gegenüberstehen. Die Bildung des syn-Addukts auch in diesem Fall würde die Gewichtigkeit der endo-Regel und ihrer Begründung sehr verstärken.

Einen Hinweis darauf, welcher Reaktionsweg nun tatsächlich beschritten wird, könnte man eventuell aus den Aktivierungsparametern der Dimerisierungsreaktion erhalten. Für eine dem endo-Prinzip gehorchende Bildung des syn-Dimeren 11a erwartet man bei kleiner Aktivierungsenthalpie eine sehr große negative Aktivierungsentropie. Die kleine Aktivierungsenthalpie sollte dabei aus der extremen Instabilität des 4 π -Elektronensystems herrühren, während eine stark negative Aktivierungsentropie durch den Zwang zur Ausbildung des sehr "unwahrscheinlichen" Übergangszustandes 105 verursacht wird, in dem die Rotationsfreiheitsgrade der voluminösen tert.-Butylgruppen stark eingeschränkt werden müßten.

Würde der Weg zum anti-Dimeren 11b beschritten, sollten nicht so extreme Aktivierungsparameter erhalten werden. Denn die Aktivierungsenergie muß wegen der nicht möglichen zusätzlichen bindenden Wechselwirkung in 106 größer und die Aktivierungsentropie wegen des geringeren sterischen Anspruchs nicht so stark negativ sein wie bei einer Reaktion über 105.

1.4.2 Bestimmung der Kinetik der Dimerisierung *)

Die zur Bestimmung der Aktivierungsparameter notwendigen kinetischen Messungen wurden in abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohren durchgeführt, in denen das Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zuvor durch Belichtung des Dienons 5 bei -196°C hergestellt worden war. Die Konzentrationsbestimmung wurde durch Integration der ^1H -NMR-Spektren durchgeführt.

Als Hauptproblem erwies sich das Auffinden eines geeigneten Lösungsmittels, in dem 4 hergestellt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen werden konnte. Denn das gesuchte Lösungsmittel mußte eine klare Matrix bilden, im Bereich um 254 nm UV-Licht nicht absorbieren, keine störenden ^1H -NMR-Signale verursachen, photostabil, chemisch inert gegenüber 4 und außerdem möglichst unpolar sein, da die Darstellung des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens nur in derartigen Lösungsmitteln gut abläuft.

Nach sehr vielen Versuchen erwies sich als geeignetes Lösungsmittel eine Mischung aus Tetramethylsilan, Cyclohexan- d_{12} und Tetrahydrofuran- d_8 im Verhältnis 3 : 1 : 1.

Ein weiteres Problem war die Eichung der Integralhöhen. Da die Abnahme des ^1H -NMR-Signals von zwei tert.-Butylgruppen in 4 verfolgt wurde, lag die Verwendung einer Standardsubstanz mit einem tert.-Butylsignal nahe. Als geeignete Substanz, an die zum Teil ähnliche Bedingungen wie an das Lösungsmittel zu stellen waren, erwies sich 2,2,3,3-Tetramethylbutan ("Hexamethyläthan"). Diese Substanz gab im NMR-Spektrum ein Singulett bei $\tau = 9.13$ ppm, auf dessen Integral jeweils bezogen werden konnte.

*) Ich danke Herrn Dr. S. BERGER, Fachbereich Chemie, Marburg, für seinen Rat und seine Hilfe bei den NMR-Messungen.

Zur Bestimmung der Kinetik wurden von den aufgetauten Proben mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in einem thermostatisierten NMR-Probenkopf fortlaufend ^1H -NMR-Spektren und deren Integration angefertigt und die Abnahme des Singulett bei $\tau = 8.95$ ppm (2 tert.-Butylgruppen) in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

Die untersuchte Dimerisierung ist eine Reaktion der Art



mit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

$$R = - \frac{1}{2} \frac{d(\text{A})}{dt} = k (\text{A})^2$$

bzw. in der integrierten Form

$$\frac{1}{(\text{A})} - \frac{1}{(\text{A})_0} = 2kt$$

Hierbei entspricht (A) der Konzentration an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zur Zeit t und $(\text{A})_0$ der Konzentration zur Zeit $t = 0$.

Zur Bestimmung von k wurde der Kehrwert dieser Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen und mit Hilfe eines Least-Square-Plot-Programms ^{*)} die Ausgleichsgerade gezeichnet und deren Steigung berechnet. Für die Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen T ergaben sich so die Werte in Tabelle 1.

$T / ^\circ\text{K}$	273.7	284.9	294.2	297.8	305.1
$10^4 \cdot k / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$	6.14	8.26	16.7	17.6	24.2

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung von 4 bei verschiedenen Temperaturen.

^{*)} Ich danke Herrn Dr. R. HAEGELE, Fachbereich Chemie, Marburg, für die Überlassung eines derartigen Programms.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden die ARRHENIUS-Gleichung (1) und die EYRING-Gleichung (2) benutzt.

$$\log k = - \frac{E_A}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad (1)$$

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Aus den mit Hilfe des Least-Square-Plot-Programms ermittelten Ausgleichsgeraden der Funktionen $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bzw. $\log \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ wurden die Aktivierungsparameter der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien bestimmt. Dabei ergaben sich übereinstimmend folgende Werte:

$$\begin{aligned} E_A &= 7.8 \pm 0.9 \text{ kcal/mol} \\ \log A &= 2.9 \pm 0.6 \\ \Delta H^\ddagger &= 7.2 \pm 0.9 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -47.0 \pm 3.0 \text{ cal/(grd} \cdot \text{mol)} \end{aligned}$$

1.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Zu einem Vergleich der gefundenen Werte mit denen anderer Diels-Alder-Reaktionen bieten sich z.B. die Aktivierungsparameter an, die J.SAUER und Mitarbeiter für die Reaktionen verschiedener Dienophile mit Cyclopentadien ermittelt haben³⁴⁾. Dabei erhält man je nach eingesetztem Dienophil sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, was vorwiegend durch Veränderung von E_A bzw. $\Delta H^\ddagger$ verursacht wird. Die Aktivierungsentropiewerte hingegen zeigen relative Konstanz um einen Mittelwert von $-36 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$. Hierbei ist die absolute Größe des Entropieglieds charakteristisch für das Vorliegen einer Mehrzentrenreaktion mit einem hochgeordneten Übergangszustand.

Die Aktivierungsentropie im Fall der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien nun hat mit $-47 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$ einen viel negativeren Wert als diejenigen für obige Diels-Alder-Reaktionen. Dies bedeutet, daß auf dem Weg zum Übergangszustand ein sehr hohes Maß an Freiheitsgraden eingeschränkt werden muß, damit eine

Orientierung der Moleküle erreicht wird, die eine synchrone Cycloaddition zuläßt. Der über das normale Maß einer gewöhnlichen Diels-Alder-Reaktion hinausgehende Entropieanspruch von mehr als 10 cal/grd · mol ist dabei auf das Vorhandensein der voluminösen tert.-Butylgruppen zurückzuführen. Nur wenn deren Rotationsfreiheitsgrade stark eingefroren werden, ist eine weitgehende Annäherung der reaktiven 4π -Systeme im Übergangszustand möglich.

Will man die Bedeutung des gefundenen Entropiewerts richtig einschätzen, so muß man auch die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate berücksichtigen. Da die Dimerisierung des sehr energiereichen Cyclobutadiensystems sicher eine stark exergonische Reaktion ist, kann der aktivierte Komplex nach HAMMOND³⁵⁾ als strukturell den Edukten relativ ähnlich angesehen werden. Dies bedeutet, daß der Übergangszustand schon bei relativ geringer Annäherung zweier Tri-tert-butyl-cyclobutadien-Moleküle, d.h. sehr früh auf der Reaktionskoordinate, erreicht wird.

Daß die Aktivierungsentropie schon bei dieser noch relativ lockeren Anordnung der beiden Moleküle zueinander einen so extrem negativen Wert hat, zeigt ganz besonders, welch starken Entropieeffekt die tert.-Butylgruppen verursachen. Denn der Anteil der Entropie, die auf das Konto der Ordnung der Molekülgerüste zueinander geht, kann bei dieser Reaktion mit ihrem frühen Übergangszustand wohl als kleiner angesetzt werden als bei anderen Diels-Alder-Reaktionen, wo der Energieunterschied zwischen Edukten und Produkten nicht so groß ist. Damit muß der Entropieanteil, der durch die sterische Hinderung der tert.-Butylgruppen zustande kommt, als weit größer angenommen werden als die einfache Differenz von 10 cal/grd · mol und das schon bei geringer Annäherung der Moleküle.

Die Tatsache, daß die Reaktion überhaupt noch relativ schnell abläuft, ist auf die sehr kleine Aktivierungsenthalpie von 7.2 kcal/mol zurückzuführen.

Einen interessanten Aspekt erhält man hierbei durch Anwendung der GIBBSchen Gleichung bei der Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Für die Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien berechnet man danach $\Delta G^\ddagger$ bei 20°C zu

$$\Delta G_{\text{Dim}}^\ddagger = (7.2 + 13.8) \text{ kcal/mol} = 21 \text{ kcal/mol}$$

Bei der untersuchten Reaktion setzt sich demnach bei 20°C die freie Aktivierungsenthalpie, d.h. also die Reaktionshemmung, nur zu etwa einem Drittel aus der Aktivierungsenthalpie, dagegen zu zwei Dritteln aus dem Entropieglied zusammen.

Dieses Übergewicht des Entropieglieds ist für Reaktionen im betrachteten Temperaturbereich sehr ungewöhnlich. Zum Vergleich sei die von J. SAUER und Mitarbeitern untersuchte Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und cis-1,2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen in Dioxan³⁴⁾ herangezogen, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und damit auch deren freie Aktivierungsenthalpie bei 20°C in der gleichen Größenordnung liegt. Hier erhält man $\Delta G^\ddagger$ bei 20°C zu

$$\Delta G_{\text{DA}}^\ddagger = (10.8 + 10.0) \text{ kcal/mol} = 20.8 \text{ kcal/mol}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie setzt sich also in diesem Fall zu etwa gleichen Teilen aus der aufzubringenden Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und dem Entropieglied $-T \Delta S^\ddagger$ zusammen.

Aus den ermittelten Aktivierungsparametern lassen sich auch Rückschlüsse hinsichtlich der Frage ziehen, ob nun bei der Dimerisierung der syn-Tricyclus 11a oder der anti-Tricyclus 11b gebildet wird.

Der sehr stark negative Wert der Aktivierungsentropie ist ja nur dadurch zu erklären, daß im Übergangszustand die Rotationsfreiheitsgrade der tert.-Butylgruppen in sehr großem Maße eingeschränkt werden. Dieser starke Effekt ist aber eher bei dem aktivierten Komplex 105 mit syn-Anordnung als bei der anti-Anordnung 106 zu erwarten, da sich die tert.-Butylgruppen in 105 viel stärker behindern als in 106.

Die stark negative Aktivierungsentropie legt also eine Reaktion über den aktivierten Komplex 105 zum syn-Dimeren 11a nahe, was auch im Einklang mit den bisherigen Vermutungen¹⁹⁾ steht.

Dies bedeutet, daß die endo-Regel bei Diels-Alder-Reaktionen²⁰⁾ selbst bei sehr starker sterischer Hinderung Gültigkeit zu haben scheint.

1.5 Versuche mit dem Dimeren des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens

1.5.1 Belichtung des Dimeren

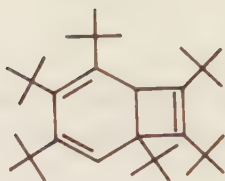
Durch Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ist der syn-Tricyclus 11 zugänglich. Zur Untersuchung von eventuell möglichen photochemischen Isomerisierungen des Grundgerüsts wurde die Verbindung im Quarz-NMR-Rohr in einer Matrix aus perdeutერიertem Methylcyclohexan bei -196°C mit UV-Licht von 254 nm bestrahlt. Obwohl der Tricyclus bei dieser Wellenlänge nur eine ganz geringe Absorption zeigt, konnte schon nach kurzer Zeit im ^1H -NMR-Spektrum die vollständige Umwandlung des Tricyclus beobachtet werden, und zwar in eine neue Verbindung mit fünf Singulets für tert.-Butylgruppen [$\tau = 8.62, 8.69, 8.72, 8.83 \text{ ppm}$ (je 9 H) und $\tau = 8.77 \text{ ppm}$ (18 H)] sowie zwei Dubletts von zwei miteinander koppelnden Protonen [$\tau = 7.80$ und 8.39 ppm ; $J = 1.5 \text{ Hz}$].

Bei Belichtung im präparativen Maßstab erhält man diese Substanz nach Sublimation in Form farbloser Kristalle, die ab 270°C unter Zersetzung schmelzen. Die korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum mit dem M^+ -Peak bei $m/e = 440$ weisen die Verbindung als zu dem Tricyclus 11 isomer aus. Das IR-Spektrum ist mit dem der Muttersubstanz nahezu identisch, ebenso das UV-Spektrum mit Endabsorption ab 250 nm. Im Raman-Spektrum zeigt ein Signal bei 1580 cm^{-1} die Anwesenheit einer Doppelbindung im Molekül an (entsprechendes Signal für den Tricyclus bei 1589 cm^{-1}).

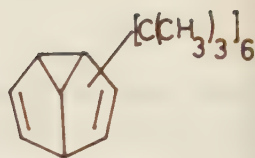
Als wahrscheinlichste Valenzisomere kommen die Verbindungen 107 - 114 in Betracht^{33,36)}. Berücksichtigt man die spektroskopischen Befunde, so fallen die Strukturen 107 bis 113 als Möglichkeiten aus.



107



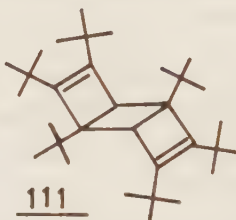
108



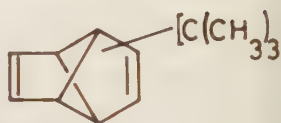
109



110



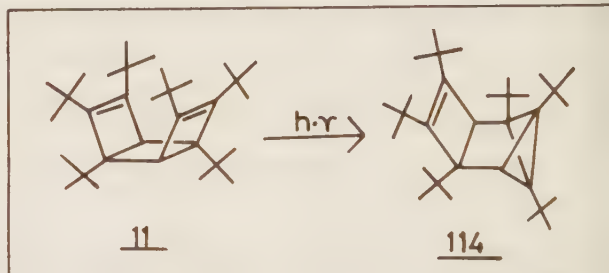
111



112



113



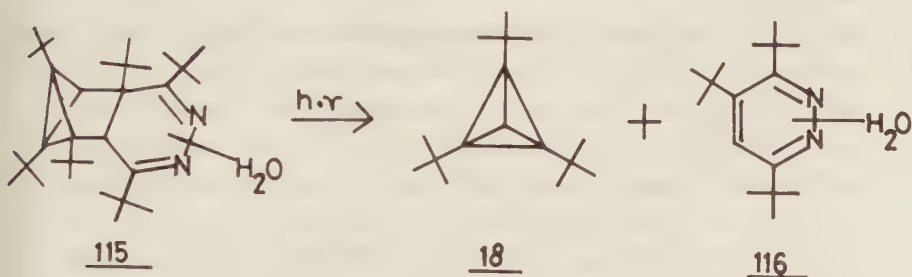
11

114

Unter Hinzunahme des ^{13}C -NMR-Spektrums läßt sich die Verbindung als Bicyclobutanderivat 114 identifizieren. Man findet nämlich Signale für zwei olefinische C-Atome [$\delta = 154,7$ und $152,6$ ppm] und ein das Proton tragendes Cyclobuten-C-Atom mit $\delta = 50,0$ ppm. Dessen aus dem gated decoupled-Spektrum ermittelte C-H-Kopplungskonstante von $J_{\text{CH}} = 136,7$ Hz, entspricht dem für ein gesättigtes Vierring-C-Atom zu erwartenden Wert ³⁷⁾. Analytisch sehr wichtig ist ein Signal bei $\delta = 38,6$ ppm, das im gated decoupled-Spektrum ebenfalls in ein Dublett aufspaltet. Die genaue Kopplungskonstante kann wegen des in diesem Bereich sehr komplexen Spektrums nicht ermittelt werden. Sie ist jedoch mit Sicherheit größer als 157 Hz. Da ein derartig hoher Wert für den Fall eines gesättigten Kohlenwasserstoffs nur bei Cyclopropan-C-Atomen auftritt ³⁷⁾, ist an der angenommenen Bicyclobutan-Struktur 114 wohl nicht zu zweifeln.

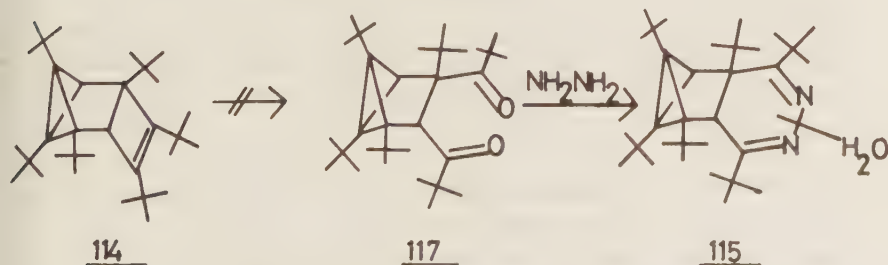
1.5.2 Chemische Reaktionen mit dem Dimeren 11 und seinem Photoprodukt 114

Mit dem Photoprodukt 114 hat man eine Verbindung in Händen, die auf Grund ihres Bicyclobutansystems ein ganz wesentliches Strukturmerkmal des Tri-tert.-butyl-tetrahedrans 18 enthält. Gelänge die Erweiterung des Cyclobutenrings in 114 zu dem cyclischen Azin 115, so besäße man mit dieser Verbindung eine mögliche Photovorstufe zur Darstellung von Tri-tert.-butyl-tetrahdran 18.



So wurde die photochemische Abspaltung eines Pyridazins aus einer entsprechenden permethylierten Cyclobutenvorstufe von G. MAIER und M. SCHNEIDER mit Erfolg zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien angewandt³⁸⁾.

Als Syntheseweg zur Darstellung des Heterocyclus 115 bietet sich die Kondensation von Hydrazin mit dem Diketon 117 an, welches seinerseits durch oxidative Spaltung der Doppelbindung des Cyclobutenrings aus 114 erhalten werden sollte. Dieser Schritt gelang jedoch trotz vieler Bemühungen nicht.



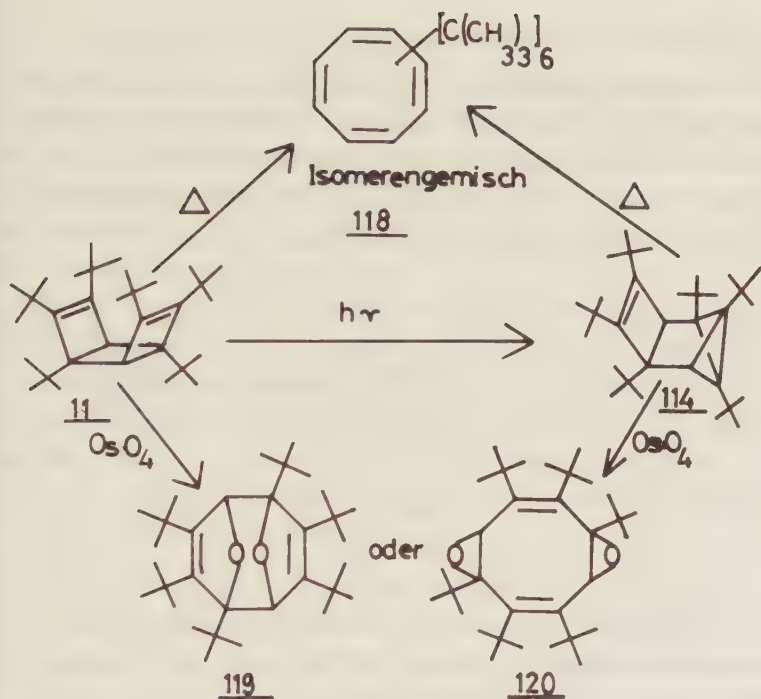
Selbst unter drastischen Bedingungen zeigte die Verbindung 114 mit KMnO_4 oder $\text{NaJO}_4/\text{KMnO}_4$ keine Reaktion. Auch ein Überschuß an Ozon führte unter normalen Bedingungen (0°C) zu keiner Veränderung des Moleküls. Bei Raumtemperatur wurde die Verbindung durch Einwirkung eines sehr großen Überschusses von Ozon so unspezifisch angegriffen, daß ein sehr kompliziertes Produktgemisch entstand. Auch der Zusatz von Tetracyanäthylen³⁹⁾ brachte keinen einheitlichen Reaktionsverlauf.

Mit OsO_4 nahm die Reaktion ebenfalls nicht die gewünschte Richtung, jedoch bildete sich hierbei in hoher Ausbeute eine neue Verbindung. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit peak matching zeigt, daß bei der Reaktion zwei Sauerstoffatome in das Ausgangsmolekül eingetreten sind. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen die Verbindung als symmetrischer als die Muttersubstanz aus, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß bei Einwirkung von OsO_4 auf den Tricyclus 11 das gleiche Produkt gebildet wird. Auf Grund der spektroskopischen Daten kommen für die Verbindung die beiden Strukturen 119 und 120 in Frage.

Der Versuch, mit Hilfe chemischer Reaktionen zwischen den beiden möglichen Alternativen eindeutig zu entscheiden, gelang nicht. So blieb die Verbindung auch nach 5 Stunden bei 250°C unverändert und zeigte keine Spaltung in Tri-tert.-butyl-furan, wie man das für die Struktur 119 erwarten sollte. Andererseits war die Substanz gegenüber konzentrierter Schwefelsäure stabil, d.h. auch die für die Struktur 120 zu erwartende Spaltung der Epoxidfunktion zum Diol ließ sich nicht beobachten, ebensowenig wie eine Entoxigenierung mit Triphenylphosphin.

Thermisch erwies sich das Bicyclobutanderivat 114 ebenfalls als recht stabil, da es erst bei längerem Erhitzen in Substanz auf 250°C isomerisierte. Das dabei entstandene Produkt liefert eine für Isomere des Bicyclobutans 114 korrekte Elementaranalyse. Auch die Thermolyse des Tricyclus 11 bei 250°C führte zu dem gleichen Produkt.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale von olefinischen Protonen ($\tau = 3.86$ und 4.54 ppm), deren Integrale sich etwa wie 2 : 1 verhalten. Außerdem findet man für die Protonen von tert.-Butylgruppen drei Signale mit $\tau = 8.83$, 8.86 und 8.98 ppm, die aber jeweils noch aus sehr dicht beieinanderliegenden

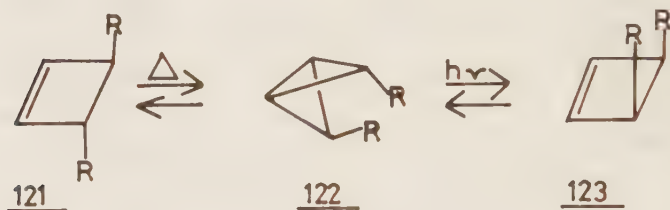


Einzelsignalen bestehen, wie ein 100 MHz-Spektrum mit besonders guter Auflösung zeigt. Das Gesamtintegral dieser Signale verhält sich zu dem Gesamtintegral der beiden olefinischen Protonen wie 27 : 1. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Substanz ist sehr kompliziert und weist im olefinischen Teil mindestens acht Signale auf.

Auf Grund der spektroskopischen Daten und der Art der Herstellung muß man annehmen, daß es sich bei dem Thermolyseprodukt um zwei isomere Hexa-tert.-butyl-cyclooctatetraene 118 im Verhältnis von etwa 2 : 1 handelt. Diese Verbindungen erwiesen sich ebenfalls als sehr reaktionsträge. So war der Versuch einer Epoxidierung mit 3-Chlorperbenzoesäure vergeblich.

1.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie oben beschrieben, läßt sich der Tricyclus 11 ganz glatt photochemisch in das Bicyclobutanderivat 114 überführen. Dies erstaunt zunächst; zwar ist die Umwandlung eines cis, cis-verknüpften Cyclobutenrings 123, wie dieser ja auch im Tricyclus 11 vorliegt, in ein entsprechendes endo, endo-disubstituiertes Bicyclobutansystem wie 121 bzw. 114 photochemisch "symmetrieerlaubt".



Auf der anderen Seite besitzt ein Bicyclobutansystem jedoch weitaus mehr Spannungsenergie als ein Cyclobutenring. Der Grund dafür, daß im vorliegenden Fall dennoch so leicht das Bicyclobutanderivat 114 gebildet wird, ist in der gegenseitigen sterischen Behinderung der tert.-Butylgruppen an den Doppelbindungen des Tricyclus zu suchen. Durch die vorgegebene syn-Anordnung der Cyclobutenringe stehen sie sich, wie ein entsprechendes Molekülmodell zeigt, sehr dicht gegenüber. Wandelt man nun einen der beiden Ringe in ein Bicyclobutansystem um, wird diese Wechselwirkung stark vermindert.

Zur Bestätigung dieser These kann eine ganz analog mit dem entsprechenden permethylierten Tricyclus durchgeführte Belichtung herangezogen werden, bei der sich diese sterisch erheblich weniger behinderte Verbindung als völlig photostabil erwies.

Die gefundene Umwandlung findet ihre Parallele in der von G. MAIER und M. SCHNEIDER⁴⁰⁾ untersuchten Isomerisierung des Monoozonids des entsprechenden permethylierten syn-Tricyclus in das Bicyclobutanderivat mit Hilfe von Ag^+ -Ionen. Die Verwendung von Ag^+ -Ionen läßt die zitierte Reaktion des Ozonids nach

der Stereochemie der Photoreaktion ablaufen^{33,41)}.

Ein Versuch, in dem hier untersuchten Fall des Tricyclus 11 neben der erfolgreichen photochemischen Isomerisierung auch eine Ag^+ -katalysierte thermische Reaktion zum Bicyclobutanderivat 114 durchzuführen, war allerdings vergeblich. Als Grund dafür kann man annehmen, daß die große sterische Abschirmung des Ringsystems durch die tert.-Butylgruppen die für eine Reaktion notwendige Koordination des Ag^+ -Ions unmöglich macht.

Daß das einmal gebildete Bicyclobutanderivat 114 thermisch so stabil ist, verwundert nicht weiter, da die thermisch "erlaubte", konzentrierte Ringöffnung zu einer dem trans-Cyclobuten 121 entsprechenden Form führen müßte, was bei der vorgegebenen Verknüpfung mit einem Vierring nicht möglich ist. Für die bei sehr hoher Temperatur stattfindende Isomerisierung zum Cyclooctatetraensystem 118 wird man einen Radikalmechanismus annehmen müssen, ebenso bei der entsprechenden Thermolyse des Tricyclus 11.

Festzuhalten bleibt weiterhin, daß es nahezu unmöglich ist, mit derartig hochsubstituierten Ringsystemen wie dem Bicyclobutanderivat 114, dem Tricyclus 11, dem Cyclooctatetraen 118 und dessen Dioxid 119 bzw. 120, noch irgendwelche "normalen" Reaktionen zu machen. Dies ist besonders bedauernswert in Bezug auf den Wunsch, aus dem Bicyclobutansystem 114 eine Photovorstufe für Tri-tert.-butyl-tetrahedran 18 zu synthetisieren. Auf der anderen Seite verdankt man dieser Tatsache die Möglichkeit, überhaupt mit monomerem Tri-tert.-butylcyclobutadien (4) experimentieren zu können. In diesem Zusammenhang muß es umso mehr verwundern, wie viele auch sterisch sehr anspruchsvolle Reaktionen mit diesem trotz sterischer "Dämpfung" so überaus "munteren" Molekül noch durchführbar sind.

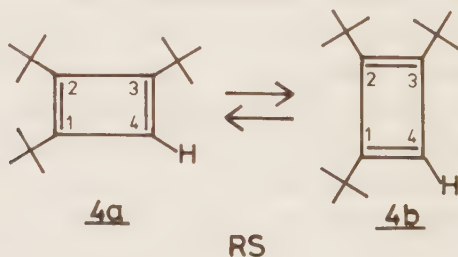
2. Spektroskopische Untersuchungen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

2.1 ¹³C-NMR-Tiefemperatur-Spektrum von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

2.1.1 Vorbemerkung

Es sind vor allem zwei Fragen, deren Beantwortung für eine endgültige Lösung des Cyclobutadien-Problems noch ausstehen: Wie ist die Geometrie von Cyclobutadienen und welche Multiplizität haben der unsubstituierte Grundkörper und seine alkylsubstituierten Derivate im Grundzustand? Beide Aspekte sind eng miteinander verknüpft, wird doch durch die meisten theoretischen Berechnungen gefordert, daß quadratisches Cyclobutadien einen Triplett-, ein Cyclobutadien mit einem Ringgerüst niedrigerer Symmetrie einen Singulett-Grundzustand haben soll.

Für Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) wird nach den Ergebnissen der meisten Berechnungen ^{7,9,10} für den Grundkörper und des Photoelektronenspektrums ⁴²) sowie der chemischen Reaktionen von 4, ein Singulett-Grundzustand mit rechteckiger Geometrie erwartet. In diesem Fall sollte, analog zu der Doppelbindungsverschiebung im Cyclooctatetraen ²⁵), eine entartete Valenztautomerisierung zwischen den beiden Formen 4a und 4b stattfinden.



Da die beiden Moleküle bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig identisch sind, gelingt der Nachweis der Bindungsverschiebung nur, wenn man die chemische Umgebung oder Position einzelner Atome im Molekül feststellen und deren Veränderung beobachten kann. Da der zu untersuchende Vorgang sich sicherlich am deutlichsten bei den C-Atomen des Ringsystems selber bemerkbar macht, bietet sich deren Beobachtung mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie an.

Hinsichtlich ihrer magnetischen Umgebung sind alle vier Ring-C-Atome in rechteckigem 4a verschieden. Die Nichtäquivalenz der Atome C-4 und C-2 untereinander sowie gegenüber den Atomen C-1 und C-3 ist offensichtlich. Die letzteren sind aber auch noch untereinander magnetisch verschieden; so führt in der Form 4a die vom Atom C-1 ausgehende Doppelbindung zu dem mit einer tert.-Butylgruppe substituierten Nachbaratom C-2, während die Doppelbindung des C-Atoms 3 mit dem das Proton tragenden C-Atom 4 gebildet wird. Auch wenn dieser strukturelle Unterschied nicht sehr groß ist, sollte er sich im ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkbar machen. Denn bei einem Gesamtbereich von etwa 70 ppm für olefinische C-Atome kann man an einem guten Gerät ohne Schwierigkeiten Unterschiede der chemischen Verschiebung noch in der Größenordnung von etwa 0.1 ppm klar erkennen.

Ein von A. ALZÉRRECA ¹⁹⁾ bei -70°C aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum enthielt jedoch nur drei olefinische Signale. Das bedeutet, daß die angenommene Valenztautomerisierung bei dieser Temperatur noch so schnell abläuft, daß das NMR-Gerät nicht die Einzelsignale der Atome C-1 und C-3 in 4a, bzw. C-3 und C-1 in 4b, sondern deren Mittelwertsignal registriert. Um die zur Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ der Reaktion notwendige Koalenzszenz-temperatur zu bestimmen, muß daher das ^{13}C -NMR-Spektrum bei entsprechend tieferer Temperatur aufgenommen werden.

2.1.2 Aufnahme eines Spektrums bei -190°C

Der Versuch, bei tiefer Temperatur eine Linienverbreiterung des ^{13}C -NMR-Signals der Atome C-1 und C-3 und bei noch tieferer Temperatur das Auftreten von zwei getrennten Signalen zu erzwingen, erwies sich experimentell als überaus schwierig und im Endeffekt vergeblich. Das größte Problem war dabei die Erzeugung einer für ^{13}C -NMR-Messungen genügend hohen Konzentration an reinem Tri-tert.-butylcyclobutadien in einem bei sehr tiefen Temperaturen noch flüssigen, gegenüber dem gelösten Molekül nicht reaktiven Lösungsmittel ohne störende ^{13}C -NMR-Signale und mit einem auch bei diesen tiefen Temperaturen noch scharfen Deuterium-Lock-Signal.

Nach sehr vielen Versuchen mit immer neuen Lösungsmittelkombinationen und variiertem Probenzubereitung konnte die Meßtemperatur zunächst bis auf -140°C abgesenkt werden, ohne daß im ^{13}C -NMR-Spektrum auch nur die geringste Verbreiterung des in Frage kommenden olefinischen Signals festgestellt wurde. Immerhin konnte mit Hilfe dieser Proben aus dem gated decoupled-Spektrum erstmals die C-H-Kopplung eines Cyclobutadien-C-Atoms mit $J_{\text{CH}} = 176.8 \text{ Hz}$ ermittelt werden ^{*)}.

Ein weiterer Temperatursprung bis auf -190°C wurde durch die Idee möglich, ein einfaches, jedoch recht unkonventionelles Lösungsmittel zu verwenden, nämlich flüssiges Propan. Als Lock-Substanz diente das sündhaft teure, aber für diese Zwecke ausgezeichnet geeignete perdeuterierte Tetramethylsilan. Die Probe wurde in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr hergestellt durch Belichtung des Dienons 5, in einem Gemisch von Propan und Tetramethylsilan- d_{12} im Verhältnis 3 : 1 bei -140°C . Nach 30 Stunden Bestrahlung mit 410 nm unter gelegentlichem Umschütteln hatte sich das in diesem Lösungsmittel nur schwer lösliche Dienon unter quantitativer Bildung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) aufgelöst.

Die ^{13}C -NMR-Spektren dieser Probe sind an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich von Herrn Prof. Dr. J. F. M. OTH an einem von ihm modifizierten und mit zusätzlichen Kühleinrichtungen ausgestatteten VARIAN XL-100 NMR-Gerät aufgenommen worden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bei -185°C zeigt für die mit tert.-Butylgruppen substituierten C-Atome 1 und 3 ein unverändert scharfes Signal, ebenso für das C-Atom 2. Das Signal des Ring-Atoms C-4 ist verbreitert, was auf einen Anisotropieeffekt des Lösungsmittels durch den Anstieg seiner Viskosität zurückzuführen ist, ein Effekt, für den dieses C-Atom empfindlicher ist als die drei anderen durch tert.-Butylgruppen mehr abgeschirmten Ringatome. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheinen die quartären C-Atome der tert.-Butylgruppen unverändert mit einem scharfen Signal; die Signale der Methyl-C-Atome sind sehr stark verbreitert, was wahrscheinlich durch das Einfrieren der Rotation der tert.-Butylgruppen bedingt wird.

^{*)} Ich danke Herrn Dr. S. BERGER, Fachbereich Chemie, Marburg, für diese Messung.

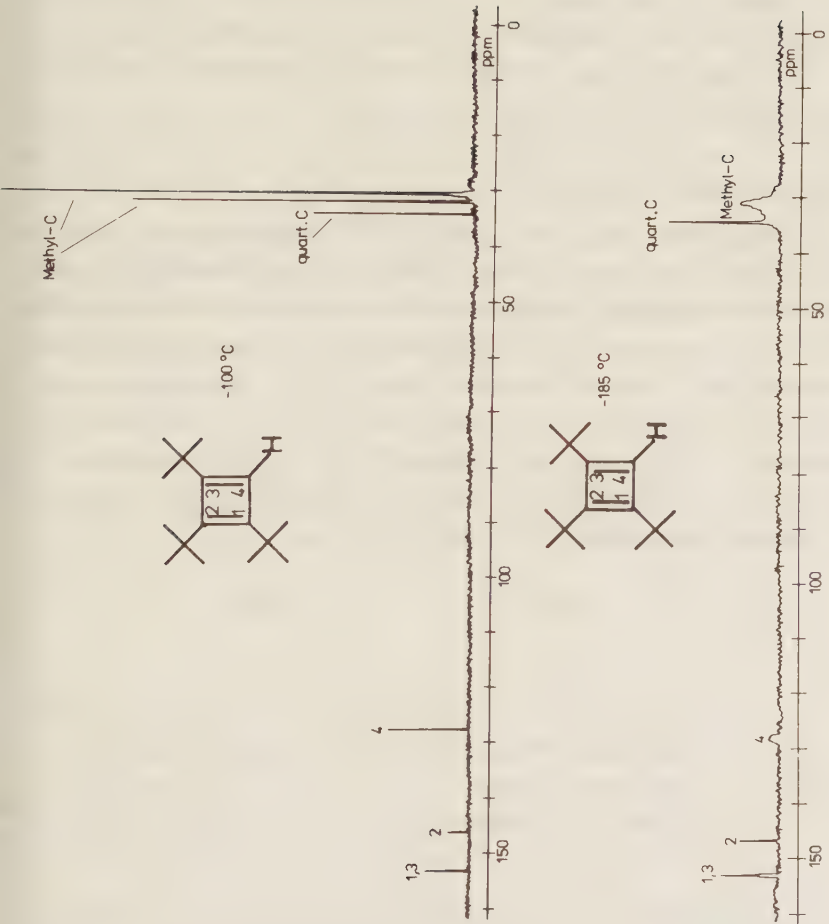


Abb. 3: ^{13}C -NMR-Spektren von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien; LM-Signale sind weggelassen.

Auch ein weiteres Abkühlen auf -190°C ändert das grundsätzliche Bild des Spektrums nicht, jedoch sind alle Linien auf Grund steigender Viskosität des Lösungsmittels etwas verbreitert.

Die Erhöhung der Meßtemperatur auf -100°C führt zu einem ^{13}C -NMR-Spektrum, in welchem auch die tert.-Butylgruppen als scharfe Signale erkennbar sind
 $[\delta = 34.2 \text{ ppm (alle 3 quart. C-Atome)}, 32.0 \text{ ppm (3 Methyl-C)} \text{ und } 30.5 \text{ ppm (6 Methyl-C)}]$.

2.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Mit der unseres Wissens nach wohl tiefsten bei ^{13}C -NMR-Spektren je erreichten Temperatur von -190°C haben wir die Grenze des apparativ Möglichen erreicht. Diese Temperatur genügt jedoch nicht, um durch Einfrieren der Valenztautomerisierung den Koalenszenzpunkt festzustellen oder gar das Auftreten von zwei getrennten Signalen für C-1 und C-3 beobachten zu können. Damit ist die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie der Umwandlung selbst durch die Näherungslösung der Gleichung (3) in Verbindung mit der aus der EYRING-Beziehung abgeleiteten Gleichung (4) nicht möglich^{25,37)}, denn dazu müssen die Koalenszenztemperatur T_c sowie die Resonanzdifferenz $\delta \nu$ bekannt sein.

$$k_{\text{Koal.}} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \delta \nu \quad (3)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 4.57 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\delta \nu} \right) [\text{ cal/mol }] \quad (4)$$

$k_{\text{Koal.}}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante am Koalenszenzpunkt

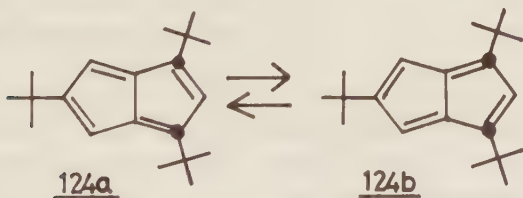
T_c = Koaleszenztemperatur

$\delta \nu = \nu_A - \nu_B$ = Differenz der Resonanz der Kerne in den beiden verschiedenen Positionen

Es ist jedoch instruktiv - mit allen Vorbehalten hinsichtlich der groben Methode - einmal abzuschätzen, wie hoch denn die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ günstigstenfalls sein kann. Da das untersuchte Mittelwertsignal bei $-190^{\circ}\text{C} = 83^{\circ}\text{K}$ noch keinerlei Austauschverbreiterung zeigt, kann man als sicher nicht zu tief gegriffene Koalenszenztemperatur 60°K ansetzen. Für den Unterschied der chemischen

Verschiebung von C-1 und C-3 ist ein Wert der Größenordnung 1 ppm nicht unrealistisch, was mit der am XL-100 verwendeten Meßfrequenz von 25.2 MHz bei ^{13}C -NMR-Messungen für δv etwa 25 Hz ergibt. Benutzt man diese zwar nur grob, aber nicht unvernünftig abgeschätzten Werte, so erhält man nach Gleichung (4) $\Delta G^\ddagger$ zu 2.8 kcal/mol, bei Halbierung von δv steigt $\Delta G^\ddagger$ nur unwesentlich auf 2.9 kcal/mol an.

Einen wichtigen Hinweis für die Glaubwürdigkeit der bei der Abschätzung zu Grunde gelegten Annahme und des Resultats der Abschätzung gibt eine Privatmitteilung von K. MÜLLEN⁴³⁾ aus allerjüngster Zeit. Nach unseren sehr guten Erfahrungen mit dem Lösungsmittelsystem Propan / TMS- d_{12} für ^{13}C -NMR-Messungen bei extrem tiefen Temperaturen wurde von ihm die Untersuchung der Bindungsverschiebung im kürzlich von HAFNER und Mitarbeitern⁴⁴⁾ dargestellten Tri-tert.-butyl-pentalen 124 nochmals aufgegriffen.



Tatsächlich wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -182°C eine klare Aufspaltung in 8 getrennte Signale für die olefinischen Ring-C-Atome erreicht. Hierbei zeigen die beiden markierten, mit tert.-Butylgruppen substituierten C-Atome eine Resonanzdifferenz δv von 139.7 Hz. Da sich die Verhältnisse zwischen diesen beiden C-Atomen einerseits und den Ringatomen C-1 und C-3 in dem von uns untersuchten Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) andererseits sehr ähneln, erscheint der in unserem Fall abgeschätzte Wert für δv von etwa 25 Hz als eher zu niedrig gegriffen. Man kann damit für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Bindungsverschiebung im Tri-tert.-butyl-cyclobutadien mit Sicherheit einen Wert unter 3 kcal/mol annehmen.

Dies paßt auch sehr gut zu den beim Tri-tert.-butyl-pentalen beobachteten Verhältnissen, bei dem nach Mitteilung von K. MÜLLEN⁴³⁾ nach vorläufigen Berechnungen eine Aktivierungsbarriere von etwa 4 kcal/mol angenommen werden muß.

Bei Abschätzung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ der Bindungsverschiebung im Cyclobutadien 4 kann man das Entropieglied $T \Delta S^\ddagger$ der GIBBSschen Gleichung vernachlässigen, da die Aktivierungsentropie bei der untersuchten entarteten Valenztautomerisierung sicher nicht sehr von Null verschieden ist und außerdem bei der tiefen Temperatur wenig Gewicht hat ($T \Delta S^\ddagger \approx 0$).

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \Delta S^\ddagger$$

Man kann daher auch für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ sowie die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie E_A einen Wert von höchstens 3 kcal/mol annehmen. Sie liegen damit deutlich unter den bisher bei anderen Systemen mit fluktuierenden Bindungen festgestellten Aktivierungsenergien. So wurde für die Serie der Valenztautomerien im Bullvalen eine Aktivierungsenergie von 11.8 kcal/mol abgeleitet⁴⁵⁾; für die Doppelbindungsverschiebung des 1,6 ; 8,13 -anti-Bis-(methano)-[14]annulens wurde E_A zu 7.1 kcal/mol bestimmt⁴⁶⁾.

Die aus den ¹³C-NMR-Tiefemperatur-Spektren von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu ziehende Folgerung einer nur sehr geringen Energiebarriere von maximal 3 kcal/mol zwischen den beiden rechteckigen Spezies 4a und 4b steht in sehr gutem Einklang mit dem Bild, was man sich nach neuesten Ergebnissen von G. MAIER, H.G. HARTAN und T. SAYRAC⁴⁷⁾ sowie G. MAIER und H. P. REISENAUER¹¹⁾ von der Geometrie des unsubstituierten Cyclobutadiens(1) machen muß. Die IR-spektroskopische Analyse der unkomplexierten Verbindung in einer Argon-Matrix weist auf eine "effektiv quadratische" Struktur hin. Unter Annahme eines dynamischen JAHN-TELLER-Effekts wird verständlich, warum dieses Molekül entgegen den theoretischen Voraussagen bei dieser Geometrie keinen Triplett-, sondern Singulett-Charakter aufweist. Die Barriere der geometrischen Änderung z.B. zwischen zwei rechteckigen Valenztautomeren wird dabei für nicht wesentlich höher als 1.8 kcal/mol gehalten¹¹⁾.

Berücksichtigt man, daß der von uns für Tri-tert.-butyl-cyclobutadien abgeschätzte Wert von 3 kcal/mol die maximale Höhe der Aktivierungsbarriere der Doppelbindungsverschiebung darstellt, so bietet sich auch für dieses Molekül das Bild einer durch einen dynamischen JAHN-TELLER-Effekt "effektiv quadratischen" Struktur mit Singulett-Charakter an. In solchem Fall reicht schon die Nullpunktsenergie einer entsprechenden Ringdeformationsschwingung aus, um das Molekül von einer rechteckigen Form in die andere umzuwandeln. Dieser Vorgang verläuft dann so schnell - nämlich in der für eine Nullpunktsschwingung notwendigen Zeit -, daß selbst im IR-Spektrum und dann natürlich auch in dem für schnelle Austauschphänomene viel trägeren ^{13}C -NMR-Spektrum, nur das "Mittelwertsbild" einer "effektiv quadratischen" Struktur erscheint.

2.2 Valenzisomerisierung zwischen Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und Tri-tert.-butyl-tetrahedran

2.2.1 Vorbemerkung

Für eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH})_4$ - oder entsprechende substituierte Derivate - gibt es nur zwei strukturelle Möglichkeiten, nämlich Cyclobutadien 1 oder Tetrahedran 125¹⁸⁾.



1



125

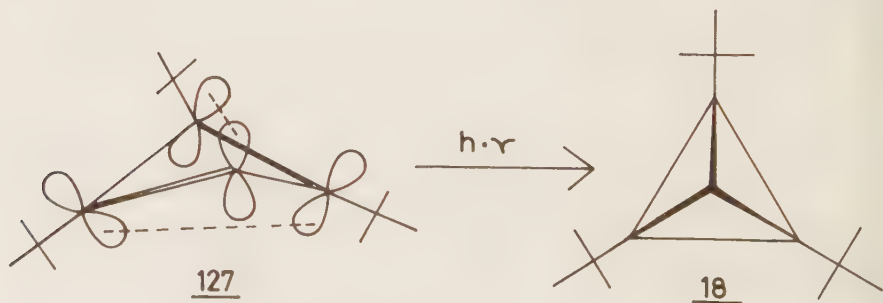


126

Übergänge zwischen diesen beiden Valenzisomeren sind photochemisch "symmetrienerlaubt"⁴⁸⁾. Da die thermische Isomerisierung von Tetrahedran zu Cyclobutadien "symmetrieverboten" ist, besteht eine gewisse Hoffnung, einmal dargestelltes Tetrahedran bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachweisen zu können, obwohl

die theoretischen Berechnungen ⁴⁹⁾, je nach Methode und Autor, einen um 30-85 kcal über dem des Cyclobutadiens liegenden Energieinhalt von Tetrahedran vorherzusagen. Der "verbotene" Weg einer synchronen Valenzisomerisierung könnte jedoch durch einen zweistufigen Mechanismus umgangen werden, bei dem im ersten Schritt aus Tetrahedran das Diradikal 126 gebildet wird, für das sich - wieder nach Methode und Autor verschieden - ein um 0 - 50 kcal höherer Energieinhalt als für Tetrahedran errechnet ⁴⁹⁾.

Trotz vieler Versuche ist es bisher noch nicht gelungen, eine Verbindung mit Tetrahedrangerüst darzustellen und spektroskopisch nachzuweisen. Eine Chance, dies erstmalig durchzuführen, sahen wir in einer eventuell möglichen photochemischen Valenzisomerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien zu Tri-tert.-butyl-tetrahedran. Bei diesen beiden Molekülen nämlich könnte die sterisch weitaus günstigere Anordnung der tert.-Butylgruppen am Tetrahedransystem im Vergleich zur extrem ungünstigen Stellung am Cyclobutadienring den Energieunterschied zwischen beiden Systemen verringern. Es ist außerdem denkbar, daß der Cyclobutadienring auf Grund eben dieser Abstoßung zwischen den tert.-Butylgruppen sowieso nicht in einer planaren, sondern etwas geknickten Anordnung wie etwa in 127 vorliegt, aus der heraus eine Photoreaktion zum Tetrahedran 18 plausibel erscheint.



Als geeignete Untersuchungsmethode wurde die Tieftemperatur-UV-Spektroskopie gewählt. Zwar hatte schon A. ALZÉRRECA ¹⁹⁾ die Photolyse des Dienons 5 mit Licht von 254 nm UV-spektroskopisch verfolgt, wobei er relativ uncharakteristische

Spektren erhielt. Die inzwischen gemachte Erfahrung, daß das Dienon 5 bei Bestrahlung mit 410 nm auch, und zwar scheinbar "sauberer", Tri-tert.-butyl-cyclobutadien bildet, regte zu neuen Versuchen in dieser Richtung an.

2.2.2 UV-spektroskopische Verfolgung der Tieftemperaturbelichtung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und Tri-tert.-butyl-cyclopentadienen

Ausgangspunkt dieser Experimente war zunächst der Versuch, ein definiertes UV-Spektrum von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) zu erhalten. Die Charakteristik des UV-Spektrums des Ausgangsdienons 5⁵¹⁾ mit hoher Endabsorption und einem Maximum relativ geringer Extinktion im sichtbaren Bereich, ließ zwei parallele Belichtungsreihen sinnvoll erscheinen. Im einen Fall bot sich die Beobachtung der UV-Absorption bei Belichtung einer sehr verdünnten Lösung des Dienons 5 an, im anderen Fall sollte die Veränderung des VIS-Spektrums einer konzentrierteren Probe verfolgt werden.

Beide Versuchsreihen wurden bei Prof. Dr. J. F. M. OTH an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich durchgeführt. Hierbei wurden zu Matrices erstarrte Lösungen des Dienons 5 in 3-Methylpentan in einem UV-Dewar-Gefäß mit Quarz-Fenstern bei -170°C mit Licht aus einem Monochromator bestrahlt.

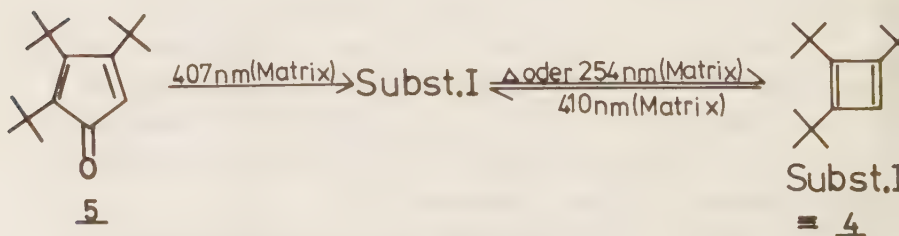
Als geeignete Konzentration für die UV-spektroskopische Verfolgung der Photolyse im kurzwelligen Bereich erwies sich die von 10^{-4} mol/l, mit der erstmals auch die UV-Maxima (Matrix bei -170°C) des Dienons 5 bestimmt wurden, und zwar zu $\lambda_{\text{max}} = 206 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 9500$) und 230 nm ($\epsilon \approx 3800$). Nach 2 Stunden Bestrahlung bei -170°C mit monochromatischem Licht von 407 nm waren diese Maxima verschwunden zugunsten zweier neuer bei $\lambda_{\text{max}} = 197 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 3500$) und 220 nm ($\epsilon \approx 3200$), die sich bei weiterer Bestrahlung mit 407 nm nicht mehr veränderten und im folgenden einer Substanz I zugeschrieben werden.

Nach kurzem Auftauen der Matrix auf Raumtemperatur waren diese Maxima verschwunden und es erschien ein neues mit $\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ nm}$, mit einer Schulter bei etwa 235 nm. Beim Einfrieren auf -170°C erhielt man ein Matrix-Spektrum der Verbindung mit Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 206 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 9600$) und 230 nm ($\epsilon \approx 3900$). Trotz der Ähnlichkeit der Spektren ist diese Substanz II sicher kein Dienon 5, weil

1. die Anwesenheit einer Gasblase in der dicht verschlossenen UV-Zelle die Abspaltung von CO anzeigte,
2. bei einer Kontrollprobe, bei der die Lösung für kurze Zeit bei Raumtemperatur dem Luftsauerstoff ausgesetzt wurde, das Spektrum anschließend ein völlig verändertes Bild lieferte, was eigentlich nur durch Vorhandensein des extrem sauerstoffempfindlichen Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens (4) erklärt werden kann und
3. die umfangreichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sowie vielerlei chemische Reaktionen mit entsprechend belichteten Proben eindeutig das Entstehen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien unter diesen Bedingungen zeigten.

Bei der beim Erwärmen aus der Substanz I entstandenen Substanz II handelt es sich demnach mit Sicherheit um Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4).

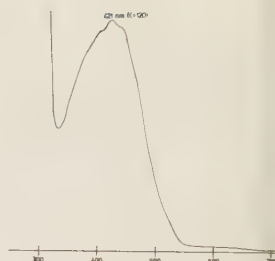
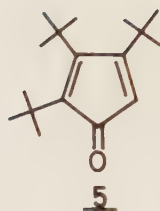
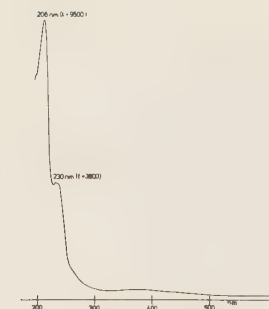
Belichtete man nun die auf -170°C eingefrorene Probe mit 407 nm, so wurde nach 2 Stunden wieder das Spektrum der Substanz I erhalten, die dann beim Auftauen wiederum Substanz II ergab. Den gleichen Effekt wie das Auftauen hatte interessanterweise auch die Bestrahlung der Substanz I in der Matrix bei -170°C mit 254 nm-Licht. Das UV-Spektrum nach 2 Stunden Belichtung zeigte die vollständige Umwandlung zu Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) an.



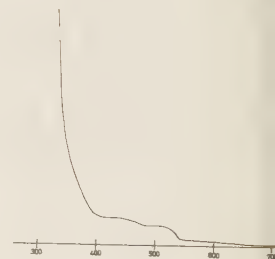
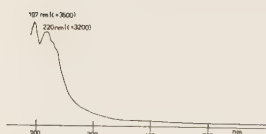
Die entsprechenden Experimente wurden anschließend auch mit einer 10^{-2} molaren Lösung des Dienons 5 durchgeführt, wobei das VIS-Spektrum verfolgt wurde. Nach 5 Stunden Belichtung bei -170°C mit 407 nm-Licht war die zunächst gelbe Dienon-Matrix farblos geworden und das Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 120$) ganz

verschwunden. Das VIS-Spektrum der entstandenen Substanz I wies nur zwei Schultern um $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ ($\xi \approx 9$) und 440 nm ($\xi \approx 14$) an der zu kürzeren Wellenlängen langsam steigenden Absorption aus. Bei langsamem Erwärmen der Probe bis auf -110°C stieg die Absorption im sichtbaren Bereich allmählich an, bei weiterem Temperaturanstieg auf -90°C bis -70°C färbte sich die Lösung sehr schnell intensiv gelb, wobei sich im VIS-Spektrum ein deutliches Maximum um 410 nm ausbildete. Nach Vervollständigung der thermischen Umwandlung durch Temperaturerhöhung auf -35°C , zeigte die wieder zur Matrix bei -170°C eingefrorene Probe ein Maximum mit $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$ ($\xi \approx 116$). Diese Absorption im VIS-Spektrum mußte der durch thermische Umwandlung aus der Substanz I entstandenen Substanz II zukommen, die - wie oben ausgeführt - mit Sicherheit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) ist.

Auch bei dieser Probe konnte das Tri-tert.-butyl-cyclobutadien durch Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlänge 407 nm (4 h) wieder vollständig in die Substanz I zurückverwandelt werden.



h·ν Matrix
407 nm -170°C



407 nm Matrix
Δ oder 254 nm Matrix

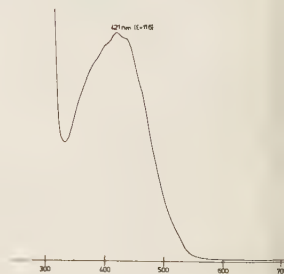
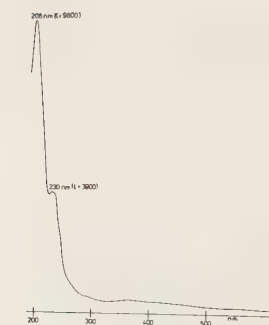
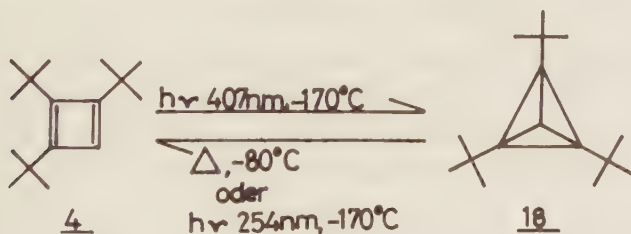


Abb.4: Matrix-UV-Messungen bei -170°C in 3-Methylpentan.

2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

2.2.3.1 Valenzisomerisierung Tri-tert.-butyl-cyclobutadien / Tri-tert.-butyl-tetrahedran

Die entscheidende Frage nun ist, um welche Verbindung es sich bei der Substanz I handelt. Da man Reaktionen mit dem Lösungsmittel und Veränderungen oder Wanderung der Substituenten sicher ausschließen kann, muß es sich bei der reversiblen photochemischen und thermischen Umwandlung der beiden Substanzen I und II in-
einander um eine Valenzisomerisierung handeln. Für das eindeutig als Substanz II identifizierte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) ist aber, wie oben ausgeführt, nur eine einzige andere Verbindung mit isomerem Ringgerüst denkbar, nämlich Tri-tert.-butyl-tetrahedran 18. Eine diradikalische Form wie 126 oder das für die Substanz I als Alternative denkbare Triplett-Cyclobutadien scheiden als Möglichkeiten auf Grund des ESR-Spektrums der farblosen Substanz (-140°C , Methylcyclohexan-Matrix) aus, das kein Anzeichen für das Auftreten einer so hohen Konzentration einer diradikaloiden Spezies enthält.



Bei Annahme von Tri-tert.-butyl-tetrahedran 18 als Substanz I stehen die experimentellen Ergebnisse in hervorragendem Einklang mit den oben diskutierten theoretischen Voraussagen. So erweist sich der photochemische Übergang zwischen beiden Systemen als "erlaubter" Prozeß wie erwartet als sehr leicht möglich, wobei die Belichtung in die langwellige Absorption von Cyclobutadien 4 mit Licht der Wellenlänge 407 nm zum Tetrahedran 18 führt, das bei Einstrahlung in seine UV-Absorption mit 254 nm-Licht Cyclobutadien zurückbildet.

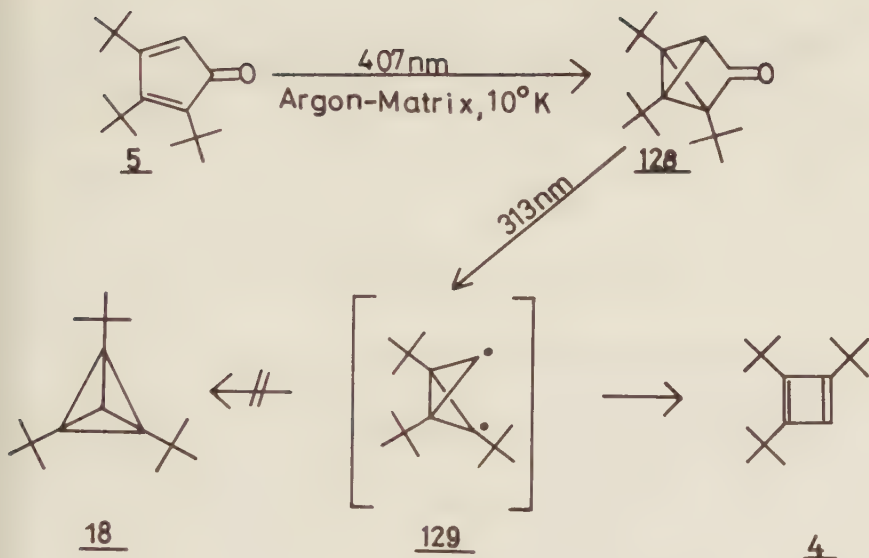
Die auch bei tiefen Temperaturen sehr hohe Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung des Tetrahedrans 18 ist auf eine sehr geringe Aktivierungsbarriere zurückzuführen. Dies deutet auf einen wahrscheinlich recht hohen Energieunterschied zwischen dem Tetrahedran 18 und dem Cyclobutadien 4 hin, wie er auch von den theoretischen Berechnungen gefordert wird ⁴⁹⁾.

2.2.3.2 Mechanismus der Photolyse

Bei Bestrahlung des Dienons 5 in der organischen Matrix bildet sich Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18). Hierfür sind im Prinzip zwei Mechanismen denkbar, nämlich eine Bildung auf mehr oder weniger direktem Wege oder der Umweg über primär gebildetes Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4, das ja unter diesen Belichtungsbedingungen zum Tetrahedran 18 isomerisiert. Für die erste Möglichkeit sprechen Ergebnisse der IR-spektroskopisch verfolgten Belichtung des Dienons 5 in einer Argon-Matrix bei 10^0 K ^{*)}. Hierbei bildete sich nach 4 Stunden Bestrahlung mit Licht von 407 nm quantitativ das Tricyclopentanon 128, welches auf Grund der für dieses Ringgerüst charakteristischen Lage der Carbonyl-IR-Banden bei 1797 und 1784 cm^{-1} identifiziert werden konnte.

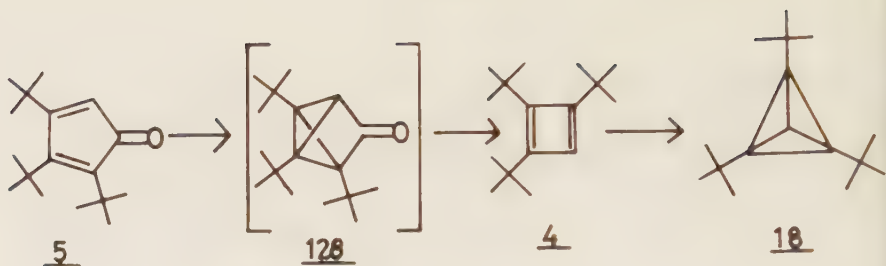
Die IR-spektroskopisch beobachtbare Abspaltung von CO durch weiteres Bestrahlen mit 313 nm-Licht führte jedoch nicht zum Tetrahedran 18, sondern ausschließlich zum Cyclobutadien 4. Dies konnte bewiesen werden, indem in einem Kontrollversuch eine Lösung des Dienons 5 in Propan/Neopentan (10 : 1) bei -196°C belichtet und das nach Abziehen des Lösungsmittels bei -78°C in Form gelber Kristalle zurückbleibende Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) in einer Argon-Matrix isoliert wurde. Das von dieser Probe erhaltene IR-Spektrum war mit dem des obigen Photolyseprodukts identisch und zeigte eine charakteristische Bande bei 1218 cm^{-1} .

*) Die Versuche in der Argon-Matrix wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Chemiker U.SCHÄFER, Fachbereich Chemie, Universität Marburg, durchgeführt, wofür ich ihm herzlich danke. Da die genaue Untersuchung des Photolysemechanismus in Argon Gegenstand seiner Doktorarbeit ist, wird hier nur kurz darauf eingegangen.



Dies bedeutet, daß sich das durch Abspaltung von CO aus 128 entstehende Diradikal 129 nicht durch Ringschluß zum Tetrahedran, sondern durch Spaltung der diagonalen Bindung zum Cyclobutadien stabilisiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Versuchen von H. P. REISENAUER⁵²⁾ mit einem dimethylsubstituierten Tri-cyclopentanone der Art 128, nach denen die photolytische Abspaltung von CO ebenfalls nicht zum entsprechenden Tetrahedran, sondern zu anderen Stabilisierungsprodukten führt.

Berücksichtigt man diese experimentellen Ergebnisse in Argon im Hinblick auf die hier zu untersuchende Frage nach dem Reaktionsverlauf in der organischen Matrix, so muß man für die Bildung des Tri-tert.-butyl-tetrahedrans (18) aus dem Dienon 5 wohl die zweite Alternative, nämlich den Umweg über Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4), annehmen. Ob die Decarbonylierung dabei tatsächlich über das oben als instabiles Zwischenprodukt formulierte Diradikal 129 verläuft, ist experimentell nicht erwiesen, jedoch wahrscheinlich.



$h\nu$ 407 nm, organische Matrix, -170°C

Zu klären bleibt in diesem Zusammenhang die Frage, warum im Unterschied zu den Verhältnissen in der organischen Matrix die Belichtung mit 407 nm in der Argon-Matrix nur bis zum Tricyclopentanon 128 führt und erst die Verwendung kurzwelliger und damit energiereicherer Strahlung die Spaltung zum Cyclobutadien 4 bewirkt. Außerdem ist erstaunlich, daß in der Argon-Matrix keine Photoisomerisierung zum Tetrahedran 18 mit Licht von 407 nm möglich ist. Diese Fragen sind Gegenstand weiterer Versuche von U. SCHÄFER. Man kann jedoch vermuten, daß dies mit der erheblich geringeren Beweglichkeit der in Argon bei -263°C sehr fest "eingepackten" organischen Moleküle im Vergleich zu den Verhältnissen in der "weichen" Kohlenwasserstoff-Matrix bei -170°C zusammenhängt. Die Energie der eingesetzten Strahlung von 407 nm mag in der organischen Matrix zur Veränderung der Strukturen ausreichen, in den weitaus "verklemmteren" Verhältnissen in Argon nahe am absoluten Nullpunkt tut sie dies nicht.

Festzuhalten bleibt nach den Ergebnissen der beschriebenen Versuche, daß die Darstellung des Tetrahedrangerüsts durch photochemische Abspaltung von Abgangsgruppen aus Bicyclobutanderivaten der Art 128 oder auch 115 ziemlich aussichtslos erscheint, da sich die dabei wahrscheinlich zunächst entstehenden Diradikale der Art 126 wohl zu allem möglichen, nur nicht zum gewünschten Tetrahedran stabilisieren. Aussichtsreicher erscheinen Versuche, das ästhetisch ziemlich beeindruckende Tricyclobutanringgerüst direkt photochemisch aus den entsprechenden Cyclobutadienen herzustellen, wie das hier im Falle des Tri-tert.-butyl-tetrahedrans erstmals geglückt zu sein scheint.

Eine endgültige Bestätigung der angenommenen Struktur 18 bleibt einem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung überlassen. Diesbezügliche Versuche scheiterten aber bisher an den Tücken dieses experimentell sehr anspruchsvollen Projektes.

C. Zusammenfassung

Chemische Reaktionen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

Zusätzlich zu den schon bekannten Reaktionen des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens - den Diels-Alder-Reaktionen und der Autoxidation - werden drei neue Additionstypen vorgestellt, die entweder nach ionischen oder radikalischen Mechanismen ablaufen.

Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Nucleophil

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) addiert sich im ersten Reaktionsschritt als Nucleophil an Carbonsäurederivate unter Ausbildung von Zwitterionen der Art 47. Diese Zwischenstufen können sich anschließend durch Wanderung der negativen Abgangsgruppe des Carbonsäurederivats an das Cyclobutenylkation stabilisieren und damit Additionsprodukte vom Typ 48 bilden.

Ungesättigte Anhydride, die auch als Dienophil nach Diels-Alder reagieren können, greifen nur dann ionisch an der Anhydridfunktion an, wenn die Doppelbindung sterisch abgeschirmt ist.

Auch mit Kohlendioxid als elektrophilem Reaktionspartner findet eine Addition statt, die durch Hydrolyse des dabei wahrscheinlich zunächst gebildeten Vierringlactons 43 zur β -Hydroxycarbonsäure 44 führt.

Die Nucleophilie des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens reicht nicht mehr aus, um mit Essigsäuremethylester oder Dihydrophthalsäuredimethylester schneller reagieren zu können als die damit konkurrierende Dimerisierung abläuft. Die Reaktivität des Moleküls gegenüber Elektrophilen ist mit der der schwach reaktiven metallorganischen Verbindungen, z.B. der Alkyl-Cadmium-Verbindungen, vergleichbar.

Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Base

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) addiert Protonendonatoren glatt an eine Doppelbindung zu Addukten der Art 77. Hierbei reicht sogar schon die Acidität eines Alkohols aus, um im ersten Schritt der Reaktion das Cyclobutadien 4 zu protonieren.

Ursache dafür ist wahrscheinlich unter anderem die Ausbildung des durch Homoaromatizität stabilisierten Homocyclopropenylkations 78.

In einem nachfolgenden Schritt stabilisiert sich das Zwischenprodukt durch Addition der entstandenen konjugierten Base des Protonendonators.

Mit Ausnahme des Thioäthers 71 werden alle anderen so entstandenen Addukte beim längeren Stehen an der Luft bzw. schnell auf Al_2O_3 oder SiO_2 zum Alkohol 27 hydrolysiert.

Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Diradikal

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) geht mit einer Reihe von Halogenmethanen Additionsreaktionen ein, wie man sie von einem Diradikal erwartet. Hierbei bilden sich glatt Addukte vom Typ 98, ohne daß ein Initiator oder die Einwirkung von Licht für einen Radikalstart erforderlich wären. Alles spricht für eine Radikalkette, die entweder von im Gleichgewicht mit Singulett-Cyclobutadien stehendem Triplett-Cyclobutadien ausgeht oder durch einen Elektronenübergang innerhalb eines Charge-transfer-Komplexes zwischen Cyclobutadien und dem Halogenmethan gestartet wird.

Die gebildeten Additionsprodukte hydrolysieren in Analogie zu dem Verhalten der Säureaddukte 77 leicht zu den entsprechenden Alkoholen 99.

Die dieser Substanzklasse zugehörigen Vertreter 29 und 89 bilden beim Erwärmen oder bei Chromatographie glatt unter Ringöffnung die konjugiert ungesättigten Di-halogenketone 84 und 90. Für diese Reaktion scheint der elektronische Einfluß eines Trihalogenmethyl-Substituenten notwendig zu sein, da der aus dem CHBr_3 -Addukt entstehende Alkohol 28 diese Reaktion nicht eingeht.

Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

Die Kinetik der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ist NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht und aus den dabei ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind die Aktivierungsparameter berechnet worden.

Mit 7.8 und 7.2 kcal/mol haben wir sehr kleine Werte für die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie bzw. die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ermittelt. Dies ist wegen des hohen Energiegehalts des antiaromatischen 4 π -Elektronensystems des Cyclobutadiens nicht verwunderlich.

Für die Aktivierungsentropie erhält man einen Wert von -47 cal/grd . mol , der negativer als alle bislang für Diels-Alder-Reaktionen gefundenen Werte ist. Die Aktivierungsentropien vergleichbarer Cycloadditionen nämlich liegen recht eng um einen Mittelwert von etwa -36 cal/grd . mol .

Sieht man von wenigen Reaktionen mit besonders großen Entropieeffekten durch Lösungsmittel ab, so ist die untersuchte Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ganz allgemein die Reaktion mit der größten negativen Aktivierungsentropie, die bislang gefunden worden ist.

Der extreme Wert ist darauf zurückzuführen, daß zwei Tri-tert.-butyl-cyclobutadien-Moleküle nur dann zu einem aktivierten Komplex für eine Diels-Alder-Reaktion zusammenkommen können, wenn die voluminösen tert.-Butylgruppen ihre verschiedenen Rotationen weitgehend einstellen. Der dabei auftretende Verlust an Rotationsfreiheitsgraden führt zu dem extrem negativen Wert der Aktivierungsentropie.

Die ermittelten Parameter stehen mit der Annahme, daß sich bei der Reaktion der syn-Tricyclus 11a bildet, in gutem Einklang.

Versuche mit dem Dimeren des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens

Die Belichtung des syn-Tricyclus 11 in einer organischen Matrix bei -196°C mit Quecksilber-Niederdruck-Lampen führt quantitativ zum Bicyclobutanderivat 114 . Versuche, daraus eine geeignete Photovorstufe für Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18) zu synthetisieren, sind erfolglos geblieben, da die zu "knackende" Cyclobutendoppelbindung auf Grund der Substitution mit zwei tert.-Butylgruppen "normalen" Reaktionen nicht zugänglich ist.

Spektroskopische Untersuchungen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

^{13}C -NMR-Tieftemperaturspektrum

Es sind Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren in Propan/Tetramethylsilan- d_{12} (3 : 1) bis -190°C aufgenommen worden. Aber selbst bei dieser Temperatur - der tiefsten bisher bei ^{13}C -NMR-Messungen erreichten - kann keine Linienverbreiterung des Signals der Ring-Atome C-1 und C-3 beobachtet werden. Die Bindungsverschiebung $4\text{a} \rightleftharpoons 4\text{b}$ läuft also auch bei -190°C noch zu schnell ab, um NMR-spektroskopisch erfaßt werden zu können.

Die Aktivierungsbarriere der Reaktion ist nach unserer Abschätzung sicher kleiner als 3 kcal/mol und liegt damit unter denjenigen aller bisher untersuchten Bindungsverschiebungen.

Die Ergebnisse der Versuche legen das Bild einer durch einen dynamischen JAHN-TELLER-Effekt "effektiv quadratischen" Struktur des Moleküls nahe.

IR-Messungen in einer Argon-Matrix

Wie IR-spektroskopische Versuche in einer Argon-Matrix bei 10°K zeigen, entsteht bei der Bestrahlung des Dienons 5 mit 407 nm-Licht zunächst das Tricyclopentanon 128. Das daraus durch weiteres Belichten mit 313 nm durch Abspaltung von CO entstehende Diradikal 129 stabilisiert sich nicht durch Ringschluß zum Tetrahedran 18, sondern durch Bruch der diagonalen Brücke entsteht Cyclobutadien 4.

UV-Messungen in organischer Matrix

Nach den Ergebnissen von UV- und VIS-spektroskopisch verfolgten Photolyseversuchen in einer organischen Matrix bei tiefen Temperaturen ist zum ersten Mal die Darstellung eines Tetrahedrans gelungen. Danach isomerisiert Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) bei der Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 407 nm bei -170°C in einer 3-Methylpentan-Matrix zu Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18).

Dieser Vorgang kann durch Verschwinden der Maxima des Cyclobutadiens im UV- und VIS-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 206, 230 \text{ und } 421 \text{ nm}$ und am Entstehen der

Maxima des Tetrahedrans bei $\lambda_{\text{max}} = 197$ und 220 nm verfolgt werden.

Beim Erwärmen isomerisiert Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18) sehr leicht wieder zu Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4), wobei die Halbwertszeit der Reaktion nach groben Schätzungen bei -120°C im Minutenmaßstab, bei -80°C im Bereich weniger Sekunden liegt. Auch durch Belichtung mit kurzwelligem Licht (254 nm) in der Matrix bei -170°C wird das Tetrahedran 18 zum Cyclobutadien 4 umgewandelt.

Ein ^1H -NMR-Spektrum des Tri-tert.-butyl-tetrahedrans (18) zur Bestätigung der Struktur konnte bislang wegen der experimentell sehr schwierigen Materie nicht erhalten werden.

Insgesamt läßt sich sagen: Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ist ein hervorragender Vertreter einer bisher praktisch nicht zugänglichen Substanzklasse mit einem elektronisch "echten" antiaromatischen 4π -Elektronensystem. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse beweisen nicht nur, daß Tri-tert.-butyl-cyclobutadien chemisch gesehen ein "Alleskönner" ist, sondern an Hand der spektroskopischen Untersuchungen lassen sich auch allgemein gültige Aussagen über die elektronischen Gegebenheiten in diesem ungewöhnlichen Ringsystem machen. Damit ist die endgültige Lösung eines klassischen Problems der organischen Chemie ein gutes Stück näher gerückt.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Spektrographen:

¹H-NMR: VARIAN (T-60, A-60, EM-360, HA-100, XL-100)

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem Standard und sind in τ -Werten (ppm) angegeben.

¹³C-NMR: VARIAN CFT-20;

VARIAN XL-100 mit modifizierter Kühleinrichtung
bei Prof.Dr. J.F.M. OTH, Eidgenössische Technische
Hochschule Zürich, Schweiz .

BRUKER 90 bei Prof.Dr. H. GÜNTHER, Universität Köln.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem Standard und sind in δ -Werten (ppm) angegeben.

Die in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Nummerierung der C-Atome in den Formelbildern bei den abgebildeten Spektren.

IR: BECKMAN-IR 8, PERKIN-ELMER 521

Raman: CARY 83

UV: CARY-15; CARY-17 bei Prof.Dr. J.F.M. OTH, Eidgenössische
Technische Hochschule Zürich, Schweiz .

ESR: VARIAN E-12

Lampen :

Präparative Arbeiten: Zwei halbkreisförmige Quecksilber-Niederdruck-Flächenlampen, 254 nm, 280 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe) ; VYCOR-Filter

Spektroskopische Studien: a) Photochemischer Reaktor, 254 nm, 400 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe) ; VYCOR-Filter.
b) Spiralförmige Quecksilber-Niederdruck-Flächenlampen, 254 nm, 150 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe) ; VYCOR-Filter.
c) Bestrahlung mit langwelligem Licht : Photoreaktor mit Leuchtstoff-Einsatz 410 nm (GRÄNTZEL, Karlsruhe).

Monochromator : BAUSCH und LOMB, Grating 1200 Groves/mm
mit Hg-Hochdrucklampe SP-200

Matrix-Lösungsmittel :

2-Methylbutan (MERCK, Uvasol)

2,2-Dimethylbutan/n-Pentan (8 : 3), "Rigisolve" (MERCK, Uvasol)

3-Methylpentan (FLUKA, puriss.)

Tetramethylsilan (MERCK, Uvasol)

Propan (MERCK, Laborgase)

Isobutan (MESSER GRIESHEIM, Laborgase)

Neopentan (MERCK, Laborgase)

Tetramethylsilan-d₁₂ (MERCK, SHARP & DOHME)

Tetrahydrofuran-d₈ (MERCK)

Cyclohexan-d₁₂ (MERCK)

Methylcyclohexan-d₁₄ (MERCK)

Rechner :

HEWLETT-PACKARD Calculator 9820 A mit PLOT-Einrichtung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop (Fa. C. REICHERT, Wien) bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Ausbeuten bei den Reaktionen mit Tri-tert.-butyl-cyclobutadien beziehen sich auf den Gehalt der belichteten Lösung des Dienons 5 an dieser Verbindung, der jeweils durch eine Kontrollprobe ermittelt wurde. Die Ausbeuten an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien bei den präparativen Belichtungen schwanken zwischen 70 und 80 % .

Chemische Versuche

Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Nucleophil

Reaktion mit Phthalsäureanhydrid

175 mg (0.7 mmol) Cyclopentadienon 5 wurden in 25 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (5 : 1) gelöst, mehrmals entgast und 6 h bei -196°C in zwei Quarzrohren (Abb. 5) belichtet (Hg-N.D.-Photoreaktor, VYCOR-Filter). Zum automatischen Nachfüllen von flüssigem Stickstoff zur Kühlung diente das in Abbildung 6 dargestellte System.

Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde der Hauptteil der belichteten Lösung im Reaktionsraum der geschlossenen Apparatur mit einer mehrmals entgasten Lösung von 259 mg (1.7 mmol) zweimal sublimiertem Phthalsäureanhydrid in 25 ml Aceton (MERCK, Uvasol) gemischt und 10 h bei Raumtemperatur belassen.

Ein kleiner Teil der belichteten Lösung stand ebenfalls 10 h als Kontrollprobe in einem Belichtungsrohr. Das NMR-Spektrum des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes zeigte durch seinen Gehalt an Dimerem 11 eine Ausbeute bei der Belichtung von etwa 70 % an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien an.

In der Hauptprobe wurde nach Abziehen des Lösungsmittels das überschüssige Phthalsäureanhydrid als Rückstand beim zweimaligen Auflösen in Petroläther bei 0°C abgetrennt. Aus der etwas eingeeengten Lösung kristallisierten im Tiefkühlfach bei -28°C 159 mg (88 %) des Addukts 24 in Form farbloser Kristalle aus.

Addukt von Phthalsäureanhydrid an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (24):

Farblose Kristalle, Schmp. $180-181^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (368.5)	Ber.:	C 78.22	H 8.75
	Gef.:	C 78.09	H 8.54

Massenspektrum: $m/e = 311$ (M^+ minus tert.-Butyl)

IR (CCl_4):

1712 / cm	(Lacton C=O);
1687	(Keto C=O);
1480, 1391, 1369 / cm	(tert.-Butyl)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

2.22 (4H, Multiplett)
 5.84 (1H, Singulett)
 8.77 (9H, Singulett)
 8.94 (9H, Singulett)
 9.02 (9H, Singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

203.5 [(1), Keto]
 168.0 [(2), Ester]
 153.0, 152.7 [(3), (4), olefinisch]
 136.7, 133.3, 131.5, 131.0, 128.9,
 128.6 [(5) bis (10), aromatisch]
 87.5 [(11), C-O]
 69.0 [(12), allylisch; $J_{\text{CH}} = 144 \text{ Hz}$]
 39.6, 33.8, 32.1 [(13) bis (15), tert.-Butyl,
 quart.]
 30.2, 27.2 [(16), (17), tert.-Butyl, prim.]

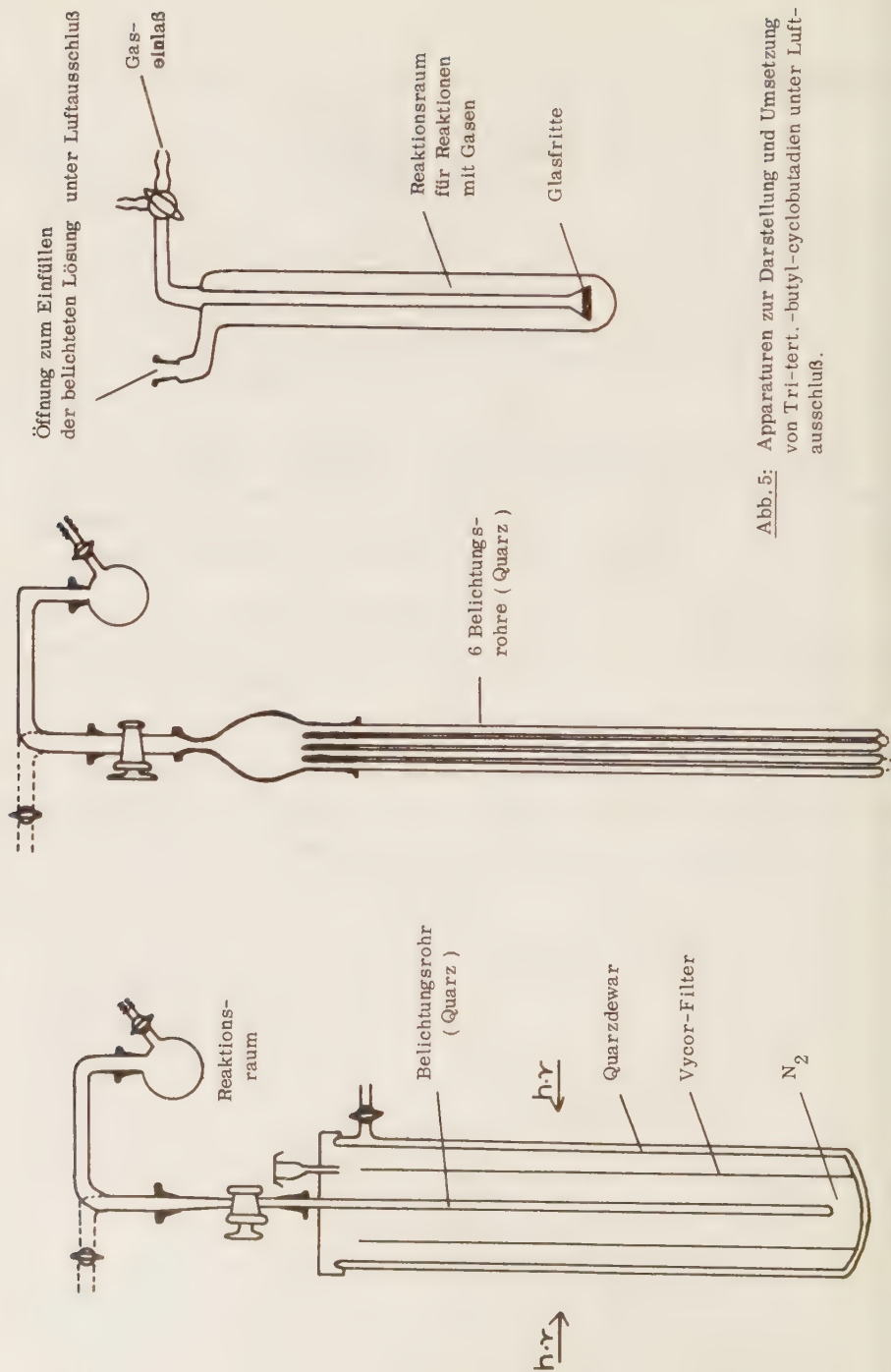


Abb. 5: Apparaturen zur Darstellung und Umsetzung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien unter Luftausschluß.

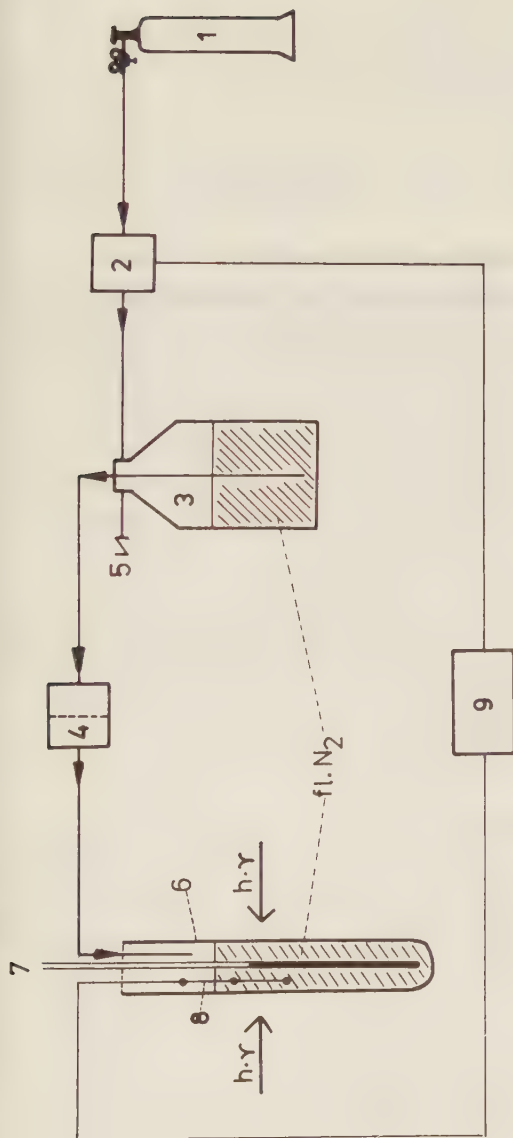


Abb. 6: Schematische Darstellung der automatischen Nachfüllanlage für flüssigen Stickstoff bei Langzeitbelichtungen bei -196°C .

- | | |
|---|--|
| 1 - Stickstoffbombe mit Reduzierventil (Betriebsdruck etwa 0,8 at) | 6 - Belichtungsdewar |
| 2 - Magnetisches Gasventil (geöffnet oder geschlossen) | 7 - Belichtungsrohr |
| 3 - Gefäß für flüssigen Stickstoff (50 l) | 8 - Stickstofffühler (3 Thermistoren für die Funktionen: Alarm, Nachfüllen, Stop Nachfüllen) |
| 4 - Filtergefäß aus Glas mit Glasfritte und Vakuummantel zum Zurückhalten von Eis | 9 - Elektronisches Regelgerät |
| 5 - Überdruckventil | |

Reaktion mit Dihydrophthalsäureanhydrid

360 mg (1.45 mmol) Dienon 5 wurden in 85 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (5 : 1) gelöst, die Lösung mehrfach entgast und 7 h lang in sechs Quarz-Rohren bei -196°C in der in Abbildung 5 beschriebenen Apparatur belichtet. Der Hauptteil der belichteten Lösung wurde mit einer Lösung von 218 mg (1.45 mmol) 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrid 30 in 30 ml Aceton (MERCK, Uvasol) gemischt und 10 h bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Lösung des Rohprodukts in Petroläther/Dichlormethan (1 : 1) wurde ins Tiefkühlfach (-28°C) gestellt, wobei überschüssiges reines Dihydrophthalsäureanhydrid auskristallisierte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in warmem Petroläther aufgelöst, aus dem bei leichtem Abkühlen farblose Kristalle an reiner Substanz 33 auskristallisierten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der Mutterlauge an der SiO_2 -Dünnschicht mit Petroläther/Äther (2 : 1) chromatographiert und die Hauptfraktion anschließend aus Petroläther umkristallisiert. Insgesamt erhielt man 260 mg (64 %) an farblosen, unter dem Mikroskop quaderförmigen Kristallen der Verbindung 33.

Der chromatographierte Teil enthielt aber geringe Mengen einer Verunreinigung, die aus einem durch Umlagerung der Doppelbindung im Sechsring entstandenen Isomeren bestehen könnte. Sie machte sich vor allem durch ein zusätzliches Signal im IR-Spektrum bei 1776 cm^{-1} für eine Lacton-C=O-Valenzschwingung (keine Erniedrigung durch Konjugation) bemerkbar.

Addukt von 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrid an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (33):

Farblose Kristalle, Schmp. $157-159^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (370.5)

Ber.: C 77.80 H 9.25

Gef.: C 78.16 H 9.24

Mol.Gew. (massenspekt.): Gef.: $m/e = 370$

IR (CCl_4):

1705 / cm (Lacton C=O);

1680 (Keto C=O);

$1480, 1392, 1368\text{ / cm}$ (tert.-Butyl)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):	4.24 (2H, breites Signal)
	6.03 (1H, Singulett)
	7.00 (4H, sehr breites Multiplett)
	8.81 (9H, Singulett)
	8.86 (18H, Singulett)

Reaktion mit Dinitrobenzoylchlorid

Eine Lösung von 50 mg (0.2 mmol) Dienon 5 wurde - wie oben beschrieben - 6 h lang belichtet und mit einer Lösung von 70 mg (0.33 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Aceton gemischt. Es trat eine Farbvertiefung nach orange ein. Zur Entfernung von überschüssigem Dinitrobenzoylchlorid wurde das Rohprodukt in CCl_4 mit einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurden 60 mg an braunem Rohprodukt erhalten. Der Versuch, das Produkt aus Petroläther/Chloroform umzukristallisieren, mißlang, da sich die Substanz beim Stehenlassen zu einem braunen Harz umwandelte.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts in CCl_4 können folgende Signale der angenommenen Verbindung 35 zugeordnet werden:

0.91 (aromat. Protonen)
5.95 (Singulett des Vierringprotons)
8.75 (2 tert.-Butylgruppen)
8.89 (1 tert.-Butylgruppe)

Versuch mit Essigsäuremethylester

50 mg Dienon wurden - wie oben beschrieben - belichtet, mit 8 ml Essigsäuremethylester versetzt und 10 h zur Reaktion gebracht. Im NMR-Spektrum des Rückstands konnten nach Abziehen des Lösungsmittels nur etwas Oxidationsprodukt 12 und Dimeres 11 festgestellt werden.

Reaktion mit Kohlendioxid

Eine Lösung von 348 mg (1.40 mmol) Dienon 5 in 100 ml Rigisolve wurde - wie oben beschrieben - 8 h lang belichtet und nach dem Auftauen in die mit CO₂ gespülte Gaseinleitungsapparatur (Abb. 5) umgefüllt. Innerhalb von 4.5 h wurden insgesamt 185 g gasförmiges CO₂ (MERCK, Laborgase) bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene gelbliche Öl kristallisierte beim Stehenlassen an der Luft aus.

Da die Ausbeute an reinem Produkt (farblose Kristalle , Schmp. 135°C) beim Umkristallisieren aus Petroläther verhältnismäßig gering war, wurde der aus der Mutterlauge zurückgewonnene Rest in CCl₄ gelöst und mit 2n NaOH in Form des Natriumsalzes ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der wäßrigen Phase mit 2n HCl wurde die freie Säure zurückgewonnen und mit CHCl₃ extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle von 44 zurück, die bei 70°C und 10⁻² Torr sublimiert wurden. Insgesamt erhielt man 259 mg (0.92 mmol, 82 %) der reinen Verbindung 44 .

2,3,4-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-carbonsäure (44):

Farblose Kristalle, Schmp. 135°C

C ₁₇ H ₃₀ O ₃ (282.4) :	Ber.:	C 72.30	H 10.71
	Gef.:	C 72.40	H 10.87

Massenspektrum :	m/e ⁺ = 238 (M ⁺ minus CO ₂)
	237 (M ⁺ minus COOH)
	225 (M ⁺ minus tert.-Butyl)

IR (CHCl ₃):	3620 bis 2320 / cm (O-H und COO-H)
	1688 / cm (C=O Valenz)
	1476, 1464, 1390, 1361 / cm (tert.-Butyl)
	1129 (C-O Valenz)

IR (CCl ₄) in 5 cm-Zelle :	3520 / cm (unassoz. O-H Valenz)
hohe Verdünnung	1728 / cm (C=O freie Säure)
	1685 / cm (C=O assoz. Säure)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) :	6.33 (1H, Singulett)
	8.74 (9H, Singulett)
	8.83 (9H, Singulett)
	8.95 (9H, Singulett)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) :	181.7 [(1), Säure]
	154.8, 147.9 [(2), (3), olefinisch]
	83.0 [(4), Alkohol]
	55.8 [(5), allylisch mit COOH]
	37.7, 33.7, 33.3 [(6) bis (8), tert.-Butyl, quart.]
	31.0, 30.4, 27.1 [(9) bis (11), tert.-Butyl, prim.]

Veresterung der Carbonsäure

In einer speziellen Mikroapparatur (ALDRICH) wurde eine kleine Probe der Carbonsäure 44 mit aus 60 mg N-Methyl-N'-nitro-N-nitroso-guanidin (MNNG , ALDRICH) erzeugtem Diazomethan verestert. Dabei wurde der Ester 45 in quantitativer Ausbeute in spektroskopisch reiner Form als farbloses Öl erhalten.

2,3,4-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-carbonsäuremethylester (45):

IR (CHCl_3):	3525 / cm (breit, O-H Valenz)
	1710 / cm (C=O Ester)
	1169, 1136 / cm (C-O Valenz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	6.33 (3H, Singulett)
	6.40 (1H, Singulett)
	6.88 (1H, Singulett; verschwindet beim Schütteln mit D_2O)
	8.75 (9H, Singulett)
	8.88 (9H, Singulett)
	8.98 (9H, Singulett)

Reaktionen von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Base

Reaktion mit Phthalsäure

320 mg (1.29 mmol) Dienon wurden - wie oben beschrieben - in 80 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (5 : 1) 8 h in sechs Quarz-Rohren belichtet und das Photolysat mit einer Lösung von 214 mg (1.29 mmol) Phthalsäure in Aceton vermischt. Nach 10 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Auflösen in CCl_4 bei 0°C von unlöslicher Phthalsäure abgetrennt. Man erhielt ein gelbliches Öl, welches sich aus Petroläther nicht umkristallisieren ließ und bei längerem Stehen bzw. sehr schnell beim Chromatographieren an einer Al_2O_3 -Säule zum Alkohol 27 und Phthalsäure hydrolysierte.

Ein kleiner Rest des Rohprodukts wurde in Petroläther/Äther (10 : 1) sehr schnell durch eine mit basischem Al_2O_3 gefüllte Pasteur-Pipette filtriert und die Fraktion nach den gelben Dienonen 5 und 6 aufgefangen. Die Lösung enthielt den Diester 60.

Phthalsäure-di-(1,2,3-tri-tert.-butyl-2-cyclobutenyl)-ester (60):

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):	2.49	(4H)
	2.54	
	6.88	(4H, AB-System, $J = 11.4 \text{ Hz}$)
	7.70	
	8.79	(54 H, Singulets)
	8.82	
	8.91	

Addukt mit Benzoessäure

330 mg (1.33 mmol) Dienon 5 wurden - wie oben beschrieben - 8 h in 80 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (5 : 1) in sechs Quarz-Rohren belichtet und das Photolysat mit 135 mg (1.1 mmol) Benzoessäure in Aceton gemischt. Nach 10 h Stehen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und Reste von Benzoessäure durch Schütteln der Lösung des Rückstandes in CCl_4 mit 0.2n NaOH entfernt. Es wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 410 mg Rohprodukt, welches mit geringen Mengen der Dienone 5 und 6 verunreinigt war, erhalten.

Versuche, das Rohprodukt durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen ebenso fehl wie der Versuch einer fraktionierten Sublimation. Bei der Dünnschichtchromatographie an neutralem Al_2O_3 mit Petroläther/Äther (10 : 1) hydrolysierte das Produkt glatt zum Alkohol 27.

Zur weitgehenden Reinigung führte unter großen Substanzverlusten der mehrmalige Schnelldurchlauf von kleinen Portionen des Rohprodukts in Petroläther/Äther (10 : 1) durch mit basischem Al_2O_3 gefüllte Pasteur-Pipetten. Es wurde jeweils die farblose Lösung nach der gelben Dienon-Fraktion aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 64 als durch sehr geringe Dienon-Reste leicht gelblich gefärbtes Öl.

Benzoessäure-(1,2,3-tri-tert.-butyl-2-cyclobutenyl)-ester(64):

Massenspektrum : $m/e = 181$ (M^+ minus  minus Isobutylen)

IR (CCl_4): 1717 / cm (Ester C=O)
1479, 1389, 1365 / cm (tert.-Butyl)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2.09 (2H, Multiplett)
2.65 (3H, Multiplett)
6.98
7.67 (2H, AB-System, $J = 11.4$ Hz)
8.79 (9H, Singulett)
8.83 (18H, Singulett)

Reaktion mit Phenol

50 mg (0.2 mmol) Dienon 5 wurden - wie oben beschrieben - 6 h belichtet, das Photolysat mit 30 mg (0.3 mmol) Phenol in Aceton gemischt und die Lösung 10 h bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Das NMR-Spektrum des Rückstandes nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte Signale, die sich mit der Struktur des Äthers 66 erklären lassen. Zur Reinigung wurde an einer SiO_2 -Dünnschicht mit Petroläther/Äther (10 : 1) chromatographiert. Neben geringen Mengen der beiden Dienone 5 und 6 wurde als Hauptprodukt der Alkohol 27 isoliert.

(1,2,3-Tri-tert.-butyl-2-cyclobutenyl)-phenyl-äther (66):

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): des Rohprodukts: 3.06 (5H, breites Multiplett)
 7.42
 7.81 (2H, AB-System, $J = 12.3 \text{ Hz}$)
 8.81 (9H, Singulett)
 8.87 (9H, Singulett)
 8.92 (9H, Singulett)

Reaktion mit Wasser

67 mg (0.28 mmol) Dienon 5 wurden - wie oben beschrieben - 6 h in 15 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (5 : 1) belichtet und nach dem Auftauen mit 20 ml Aceton/Wasser (1 : 1) geschüttelt, wonach sich zwei Phasen ausbildeten. Nach zehnstündigem Stehen bei Raumtemperatur konnte im NMR-Spektrum des Rohprodukts der Alkohol 27 festgestellt werden.

Zur ergiebigen Darstellung des Alkohols 27 bot sich jedoch der Umweg z.B. über die Addukte 64 oder 66 an, da diese wegen der besseren Homogenität der Reaktionsmischung glatter entstehen. Durch langsame Chromatographie an SiO_2 oder Al_2O_3 konnten diese leicht in den Alkohol 27 umgewandelt werden, der dabei gleich gereinigt als farbloses Öl anfiel. Zweimalige Sublimation bei Raumtemperatur und 0.02 Torr ergab farblose Kristalle mit dem sehr scharfen Schmelzpunkt von 44.5°C .

1,2,3-Tri-tert.-butyl-2-cyclobuten-1-ol (27):

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ (238.4) :	Ber.: C 80.60	H 12.68
	Gef.: C 80.95	H 12.55

Mol.Gew. (massenspekt.):	Gef.: m/e = 238
--------------------------	-----------------

IR (CCl_4):	3628 / cm (freies O-H);
	1479, 1389, 1360 / cm (tert.-Butyl)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):	7.47
	8.18 (2H, AB-System, $J = 12.6 \text{ Hz}$)
	8.78 (9H, Singulett)
	8.87 (9H, Singulett)
	9.01 (9H, Singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	149.3, 148.7 [(1), (2), olefinisch]
	82.8 [(3), Alkohol]
	41.8, 36.5, 33.8 [(4) bis (6), tert.-Butyl, quart.]
	32.7 [(7), allylisch; Aufspaltung in Triplett bei off resonance]
	31.0, 30.1, 26.9 [(8) bis (10), tert.-Butyl, prim.]

Reaktion mit Methanol

305 mg (1.23 mmol) Dienon 5 wurden - wie oben beschrieben - 6 h belichtet, zu der Lösung 2 ml Methanol p.A. gegeben und die Mischung 10 h bei Raumtemperatur gelassen. Das Rohprodukt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels an einer SiO_2 -Säule recht schnell (Verweilzeit etwa 1/2 h) mit Petroläther/Äther (10 : 1) chromatographiert. Hierbei wurden 194 mg (90 %) des Äthers 69 erhalten, der mit sehr geringen Mengen der Dienone verunreinigt war. Es wurde anschließend normal, aber viel langsamer (Verweilzeit etwa 5 h) chromatographiert, wobei etwa 90 % des Addukts zum Alkohol 27 hydrolysierten. Der verbliebene Rest wurde an einer SiO_2 -Dünnschicht chromatographiert und die Verbindung 69 als farbloses Öl erhalten.

(1,2,3-Tri-tert.-butyl-2-cyclobutenyl)-methyl-äther (69):

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$ (252.4)

Massenspektrum: $m/e = 195$ (M^+ minus tert.-Butyl)

IR (CCl_4) : 2825 / cm (C-H Valenz in C-O-CH_3);
1479, 1388, 3169 / cm (tert.-Butyl)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : 6.72 (3H, Singulett)
7.68 (2H, AB-System, $J = 13.2$ Hz)
7.98
8.83 (18H, Singulett)
9.03 (9H, Singulett)

Reaktion mit Thiophenol

490 mg Dienon 5 wurden - wie oben beschrieben - 7 h lang in 100 ml Rigisolve belichtet. Nach dem Auftauen wurde die Lösung mit 330 mg (3 mmol) Thiophenol in 20 ml Rigisolve gemischt. Das nach Stehen über Nacht und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde in Äther gelöst und überschüssiges Thiophenol durch Schütteln mit wäßriger NaOH entfernt. Zweimalige Chromatographie des Rohprodukts lieferte den reinen Thioäther 71 in Form eines farblosen, unangenehm riechenden Öls (71 mg, 0.21 mmol, 18 %).

(1,2,3-Tri-tert.-butyl-2-cyclobutenyl)-phenyl-sulfid (71):

$C_{22}H_{34}S$ (330.6)

Massenspektrum (Feldionisation) : $m/e = 332$ (M^+ mit ^{34}S)
 330 (M^+ mit ^{32}S)

IR (CCl_4) : 1473, 1389, 1361 / cm (tert.-Butyl)
 1218 / cm
 685 / cm

1H -NMR (CCl_4) : 2.47 bis 2.97 (5H, Multiplett)
 8.14 (2H, AB-System, $J = 13.6$ Hz)
 7.91 (9H, Singulett)
 8.68 (9H, Singulett)
 8.87 (9H, Singulett)
 9.06 (9H, Singulett)

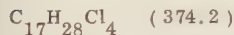
^{13}C -NMR ($CDCl_3$) : 149.1, 148.8 [(1), (2), olefinisch]
 135.1, 128.9, 128.1, 127.4 [(3) bis (6),
 aromatisch]
 66.3 [(7), Thioäther]
 36.6 [(9), allylisch]
 37.4, 33.2, 33.0 [(8), (10), (11), tert.-Butyl,
 quart.]
 31.5, 30.0, 28.1 [(12) bis (14), tert.-Butyl,
 prim.]

Reaktion von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien als Diradikal

Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff

Zu einer durch Belichtung von 370 mg (1.5 mmol) Dienon 5 wie üblich hergestellten Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in 2-Methylbutan wurden im Dunkeln 25 ml CCl_4 gegeben. Nach Stehen über Nacht und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl, das bis auf geringe Verunreinigungen aus dem Addukt 83 bestand. Da sich die Substanz bei Chromatographie zum Keton 84 umwandelt, wurde sie zur weiteren Reinigung fraktioniert sublimiert. Dabei konnten 383 mg (1.0 mmol, 86 %) der Verbindung 83 als immer noch durch ganz geringe Verunreinigungen schwach gelblich gefärbtes Öl erhalten werden. Weitere Reinigungsversuche erwiesen sich wegen der Empfindlichkeit der Substanz als erfolglos.

1,2,3-Tri-tert.-butyl-1-chlor-4-trichlormethyl-2-cyclobuten (83) :



Massenspektrum :	m/e = 338	(M^+ minus HCl)
	336	
	317	(M^+ minus tert.-Butyl)
	315	

IR (CCl_4) : 1477, 1390, 1362 / cm (tert.-Butyl)

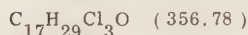
$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) :
 6.09 (1H, Singulett)
 8.60 (18H, Singulett)
 8.83 (9H, Singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :
 156.9, 149.5 [(1), (2), olefinisch]
 101.7 [(3), Trichloro]
 82.2 [(4), Chloro]
 68.0 [(5), allylisch mit CCl_3 ; spaltet in Dublett bei off resonance]
 41.7, 34.5, 33.8 [(6) bis (8), tert.-Butyl, quart.]
 31.4, 30.4, 28.4 [(9) bis (11), tert.-Butyl, prim.]

Hydrolyse des Chlorids 83 zum Alkohol 29

Bei viermonatigem Stehen der Substanz 83 im Kühlschrank bei 6°C wandelte sie sich quantitativ in den Alkohol 29 um, der nach Sublimation bei 60°C und 10⁻² Torr als farbloses Öl erhalten wurde.

1,2,3-Tri-tert.-butyl-4-trichlormethyl-2-cyclobuten-1-ol (29):



Massenspektrum : $m/e = \frac{299}{297} \quad (M^+ \text{ minus tert.-Butyl})$

IR (CCl₄) : 3605 / cm (O-H Valenz)
1477, 1389, 1360 / cm (tert.-Butyl)

¹H-NMR (CCl₄) : 6.09 (1H, Singulett)
8.69 (18H, Singulett)
8.93 (9H, Singulett)

¹³C-NMR (CDCl₃) : 157.5, 149.0 [(1), (2), olefinisch]
103.7 [(3), Trichloro]
85.0 [(4), Alkohol]
68.4 [(5), allylisch mit CCl₃ ; spaltet in Dublett bei off resonance]
38.6, 33.7, 33.1 [(6) bis (8), tert.-Butyl, prim.]
30.9, 30.3, 27.8 [(9) bis (11), tert.-Butyl, quart.]

Bildung des Dichlorketons 84 aus 83 oder 29

Beim Erhitzen des Chlorids 83 oder des Alkohols 29 an der Luft (15 min, 120°C), wurde unter Abspaltung von HCl quantitativ das Keton 84 gebildet, ebenso bei der Chromatographie der beiden Verbindungen (SiO₂, Petroläther/Äther = 35 : 1). Anschließende Sublimation (70°C, 10⁻² Torr) ergab die analysenreine Substanz 84 in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 96°C in Ausbeuten um 80 %.

7,7-Dichlor-4,5-di-tert.-butyl-2,2-dimethyl-4,6-heptadien-3-on (84):

Farblose Kristalle, Schmp. 96°C

C ₁₇ H ₂₈ Cl ₂ O (320.3)	Ber.:	C 63.95	H 8.84	Cl 22.2
	Gef.:	C 64.30	H 8.96	Cl 22.1

Massenspektrum :	Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei $m/e = 318.1520$ (theor. 318.1518).
IR (CCl_4):	1680 / cm (C=O α , β -ungesättigt. Keton) 1474, 1388, 1362 / cm (tert.-Butyl)
1H -NMR (CCl_4):	3.68 (1H, Singulett) 8.69 (18H, Singulett) 8.84 (9H, Singulett)
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	213.5 [(1), Keto] 149.8, 136.2, 133.2, 125.5 [(2) bis (5), olefinisch; (4) spaltet in Dublett bei off resonance] 44.5, 37.7, 34.4 [(6) bis (8), tert.-Butyl, quart.] 32.9, 32.2, 29.5 [(9) bis (11), tert.-Butyl, prim.]

Reaktion mit Bromtrichlormethan

Zu einer wir üblich belichteten Lösung von 420 mg (1.7 mmol) Dienon 5 in Rigi-solve wurden im Dunkeln 10 ml (100 mmol) $CBrCl_3$ gegeben. Das nach Stehen über Nacht und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene, schwach gelblich gefärbte Öl erwies sich als sehr hydrolyseempfindlich. Auf Grund eines 1H -NMR-Spektrums und der Struktur der Folgeprodukte konnte es als Addukt 86 identifiziert werden.

1-Brom-1,2,3-tri-tert.-butyl-4-trichlormethyl-2-cyclobuten (86):

1H -NMR (CCl_4):	6.18 (1H, Singulett)
	8.61 (18H, Singulett)
	8.79 (9H, Singulett)

Hydrolyse des Bromids 86 zum Alkohol 29

Das Bromid 86 wurde über Nacht in einem geschlossenen Kolben im Kühlschrank sich selbst überlassen. Beim Öffnen entwich ein Überdruck an HBr und das 1H -NMR-Spektrum der Substanz zeigte die quantitative Umwandlung des Bromids in den oben beschriebenen Alkohol 29 an.

Bildung des Dichlorketons 84 aus 86

Beim Erhitzen des Bromids 86 an der Luft (15 min, 120°C) wurde unter Abspaltung von HBr quantitativ das oben beschriebene Dichlorketon 84 gebildet, ebenso bei der Chromatographie von 86 an SiO₂.

Reaktion mit Tetrabrommethan

Zu einer durch Belichtung von 340 mg (1.37 mmol) Dienon 5 wie üblich hergestellten Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 4 wurden im Dunkeln 456 mg (1.37 mmol) CBr₄ in 3 ml Rigosolve gegeben. Nach 12 h Stehen und Abziehen des Lösungsmittels unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit konnte das sehr hydrolyseempfindliche Bromid 88 in etwa 80 % Ausbeute als noch etwas verunreinigtes, gelbliches Öl erhalten werden. Reinigungsversuche erwiesen sich wegen der Instabilität der Verbindung als erfolglos.

1-Brom-1, 2, 3-tri-tert.-butyl-4-tribrommethyl-2-cyclobuten (88):

¹ H-NMR (CCl ₄):	6.17 (1H, Singulett)
	8.56 (9H, Singulett)
	8.58 (9H, Singulett)
	8.76 (9H, Singulett)
IR (CCl ₄):	1478, 1392, 1364 / cm (tert.-Butyl)
	668 / cm (C-Br Valenz)

Hydrolyse des Bromids 88 zum Alkohol 89

Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit hydrolysierte das Bromid 88 spontan unter Entwicklung von HBr zum Alkohol 89. Da auch dieser sehr empfindlich gegenüber Erwärmen oder Chromatographie ist, konnte er nicht in reiner Form, sondern nur als durch Verunreinigungen schwach gelblich gefärbtes Öl erhalten werden.

1, 2, 3-Tri-tert.-butyl-4-tribrommethyl-2-cyclobuten-1-ol (89):

¹ H-NMR (CCl ₄):	6.17 (1H, Singulett)
	8.65 (9H, Singulett)
	8.68 (9H, Singulett)
	8.93 (9H, Singulett)

IR (CCl₄):
 3590 / cm (O-H Valenz)
 1480, 1392, 1364 / cm (tert.-Butyl)
 668 / cm (C-Br Valenz)

Bildung des Dibromketons 90 aus 89

Beim Erhitzen (5 min, 120°C), beim längeren Stehen (12 Tage, Raumtemperatur) sowie bei Chromatographie an SiO₂ wandelte sich der Alkohol 89 quantitativ in das Dibromketon 90 um. Die Substanz wurde nach Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Petroläther/Äther = 10 : 1) und Umkristallisation aus Petroläther in Form farb-
 loser Nadeln vom Schmelzpunkt 103°C analysenrein erhalten.

7,7-Dibrom-4,5-di-tert.-butyl-2,2-dimethyl-4,6-heptadien-3-on (90):

Farblose Kristalle, Schmp. 103°C

C ₁₇ H ₂₈ Br ₂ O (408.2)	Ber.: C 50.02	H 6.91	Br 39.15
	Gef.: C 50.22	H 6.95	Br 39.11

Massenspektrum :
 353
 351 (M⁺ minus tert.-Butyl)
 349
 329
 327 (M⁺ minus Br)

IR (CCl₄):
 1680 / cm (α,β-ungesätt. Keton)
 1472, 1389, 1362 / cm (tert.-Butyl)
 675 / cm (C-Br Valenz)

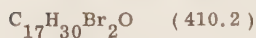
¹H-NMR (CCl₄):
 3.19 (1H, Singulett)
 8.70 (9H, Singulett)
 8.73 (9H, Singulett)
 8.86 (9H, Singulett)

¹³C-NMR (CDCl₃):
 213.3 [(1), Keto]
 149.3, 141.6, 138.5 [(2) bis (4), olefinisch;
 (4) spaltet in Dublett bei
 off resonance]
 96.9 [(5), olefinisch Dibrom]
 44.7, 37.4, 34.4 [(6) bis (8), tert.-Butyl,
 quart.]
 32.8, 32.5, 29.7 [(9) bis (11), tert.-Butyl,
 prim.]

Reaktion mit Bromoform

Zu einer wie üblich belichteten Lösung von 397 mg (1.6 mmol) Dienon 5 in Rigsolve wurden im Dunkeln 10 ml (114 mmol) CHBr_3 gegeben und das Gemisch über Nacht zur Reaktion gebracht. Nach Abziehen des Rigsolve am Rotavapor wurde das überschüssige Bromoform im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) bei Raumtemperatur entfernt. Chromatographie des Rohprodukts an einer SiO_2 -Säule und anschließende Sublimation (60°C , 10^{-2} Torr) lieferte 250 mg (0.6 mmol, 48 %) des Alkohols 28 als farbloses Öl. Die Substanz blieb bei leichtem Erwärmen (0.5 h, 60°C) unverändert; Erhitzen auf 130°C (0.5 h) führte zu einem nicht weiter untersuchten komplexen Produktgemisch.

1,2,3-Tri-tert.-butyl-4-dibrommethyl-2-cyclobuten-1-ol (28):



Massenspektrum :	274	(M^+ minus tert.-Butyl minus Br)
	272	
	273	(M^+ minus tert.-Butyl minus Br)
	271	

IR (CCl_4):	3587 / cm (O-H Valenz)
	1478, 1389, 1362 / cm (tert.-Butyl)
	658 / cm (C-Br Valenz)

^1H -NMR (CCl_4):	4.00 (1H, Dublett, $J = 2.4$ Hz)
	6.68 (1H, Dublett, $J = 2.4$ Hz)
	7.62 (1H, Singulett, verschwindet beim Schütteln mit D_2O)
	8.70 (9H, Singulett)
	8.74 (9H, Singulett)
	8.97 (9H, Singulett)

^{13}C -NMR (CDCl_3):	154.7, 150.4 [(1), (2), olefinisch]
	84.8 [(3), Alkohol]
	58.9, 50.9 [(4), (5), spalten beide in Dubletts bei off resonance]
	38.0, 33.7, 32.8 [(6) bis (8), tert.-Butyl, quart.]
	30.8, 27.6 [(9), (10), tert.-Butyl, prim.]

Versuch mit Chloroform

Auf eine wie üblich hergestellte Lösung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) ließ man über Nacht im Dunkeln einen großen Überschuß von Chloroform einwirken. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte im Rückstand nur das Dimere 11 gefunden werden.

Kinetik der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

In 6 Quarz-NMR-Rohren mit Schliff wurden je 0.5 ml einer Lösung von 64.4 mg (0.259 mmol) Dienon 5 und 24.4 mg (0.214 mmol) 2,2,3,3-Tetramethylbutan (EGA) als Integrationsstandard in 4 ml Tetramethylsilan/Cyclohexan-d₁₂/Tetrahydrofuran-d₈ (3 : 1 : 1) gefüllt. Die Lösungen wurden mehrfach entgast und die NMR-Rohre abgeschmolzen.

Da die Konzentration an Dienon 5 mit $6.49 \cdot 10^{-2}$ Mol/l etwa viermal so groß war wie die bei den präparativen Belichtungen übliche, wurden die Proben insgesamt 11.5 h bei -196°C im Photoreaktor mit Hg-N.D.-Lampen belichtet und zwischendurch dreimal kurz aufgetaut.

Dabei wurde mit einer durchschnittlichen Konzentration an 4 von $4.3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ein Umsatz von 66 % erreicht. Diese Konzentration an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien reichte aus, um die Dimerisierung NMR-spektroskopisch quantitativ verfolgen zu können.

Die Messungen wurden am VARLAN-Modell A 60 durchgeführt. Hierzu wurde im Probenkopf des NMR-Geräts mit Hilfe eines Thermostaten die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und deren Konstanz mit Hilfe eines Quecksilberthermometers in einem mit Wasser gefüllten Probenröhrchen kontrolliert. Bei Temperaturkonstanz stimmte man das NMR-Gerät auf eine Testprobe ab, taute erst dann die eigentliche Probe auf, die in flüssigem Stickstoff aufbewahrt worden war, und brachte sie in den Probenkopf zur Dimerisierung ein.

Es wurden nun fortlaufend in länger werdenden Abständen NMR-Spektren und dreibis fünfmal deren Integration bei einer Sweep-Breite von 100 Hz mit der Sweep-Time

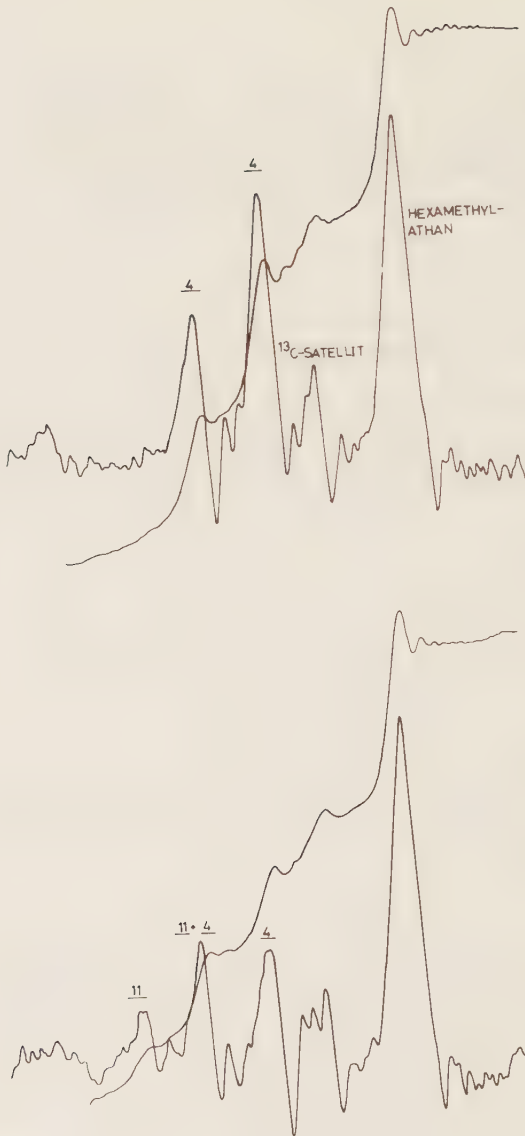


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektren der Dimerisierungsmeßreihe bei 11.8°C ;
oberes Bild: Probe direkt nach dem Auftauen,
unteres Bild: Probe nach 3 h.

25 sec im Bereich zwischen $\tau = 8,5$ und $9,3$ ppm gemessen (siehe Beispiel in Abb.7). Die zu verfolgenden Signale waren das abnehmende Singulett für zwei tert.-Butylgruppen in 4 bei $\tau = 8,95$ ppm sowie als Integrationsstandard das Singulett der beiden tert.-Butylgruppen im Hexamethyläthan bei $\tau = 9,13$ ppm .

Die Berechnung der Konzentration an 4 erfolgte durch Vergleich der Mittelwerte der Integrale beider Signale bei bekannter Konzentration an Standardsubstanz einzeln für jedes Spektrum. Als Reaktionszeit wurde der Mittelwert zwischen den Zeiten bei der jeweils ersten und letzten Integration des Cyclobutadien-Signals eines jeden Spektrums angenommen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde eine Reaktionsgleichung des Typs



mit der Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung

$$R = - \frac{1}{2} \frac{d(A)}{dt} = k (A)^2$$

und der integrierten Form

$$\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} = 2 kt$$

zugrunde gelegt. Es wurden also jeweils der Kehrwert der Konzentration an Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, die Ausgleichsgerade mit Hilfe eines Least-Square-Plot-Programms gezeichnet und deren Steigung berechnet. Hierbei erhielt man die Schaubilder der Abbildungen 8a - e sowie die Geschwindigkeitskonstanten k der Tabelle 2.

Weiterhin wurde aus der Standardabweichung der mittlere Fehler von k ermittelt. Hier gehen unter anderem auch Temperaturschwankungen während der Messung ein, da die Temperatur nur auf etwa $\pm 0,3$ grad konstant gehalten werden konnte. Mit diesem Fehler sind daher auch die angegebenen Temperaturen in Tabelle 2 behaftet. Der mittlere Fehler der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich zu 4,4 % .

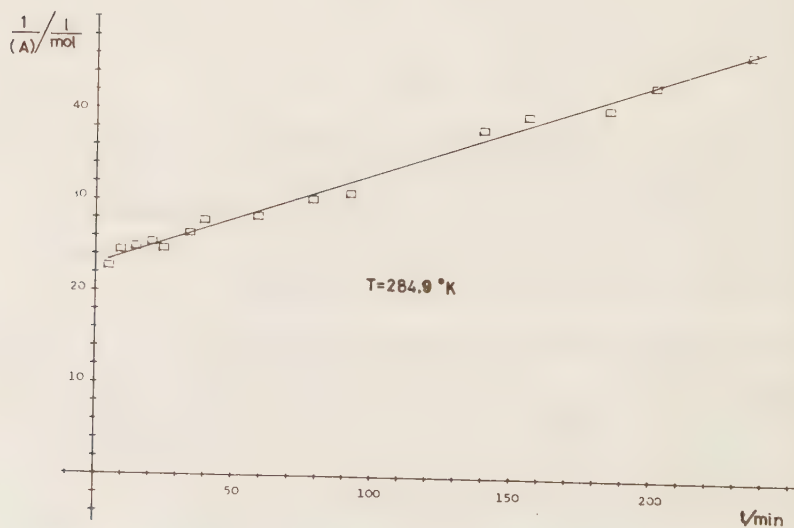
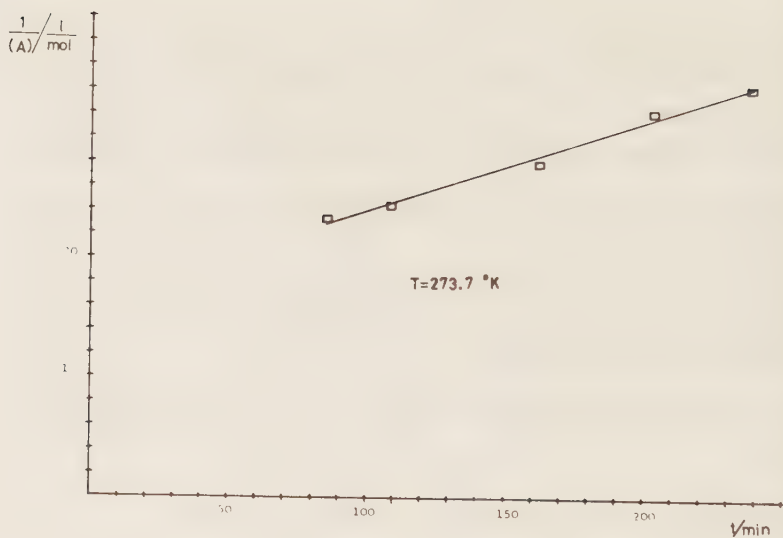
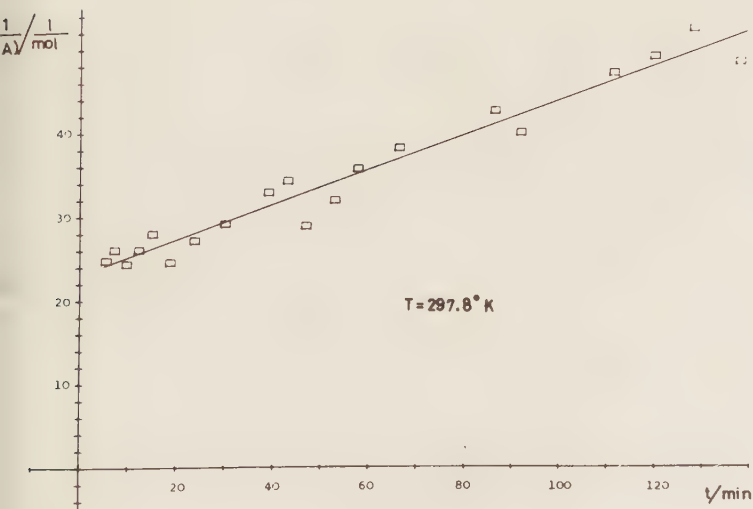
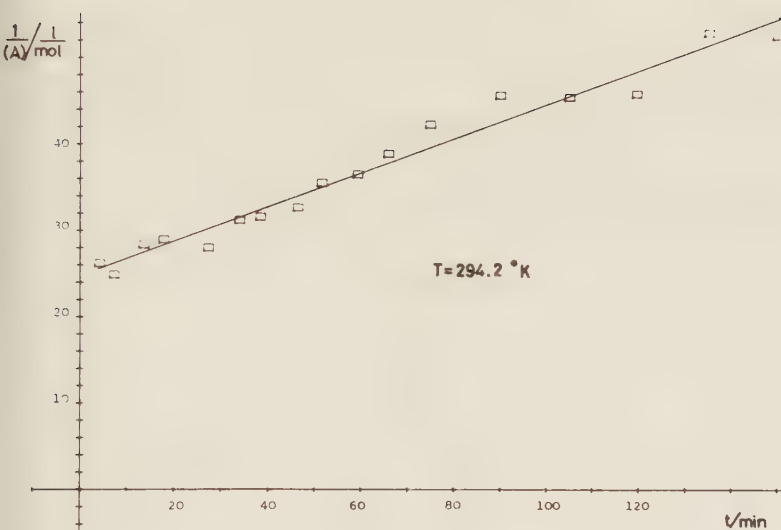
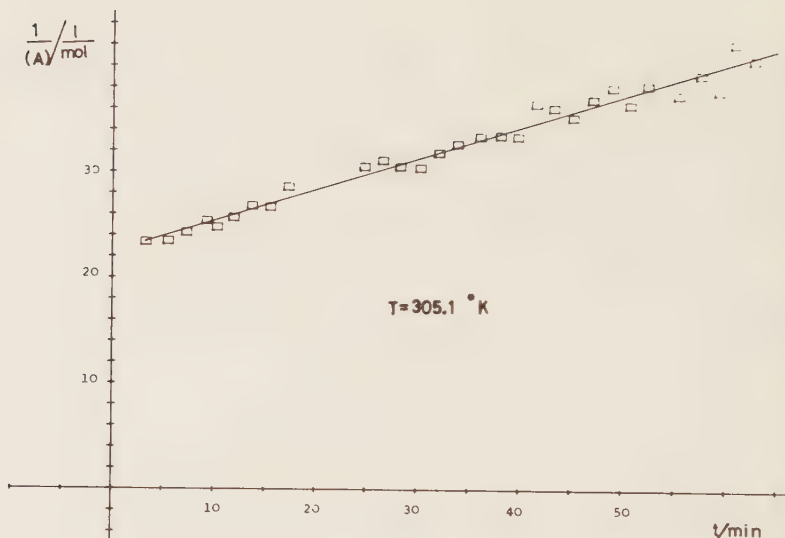


Abb. 8a-e: Ausgleichsgeraden für $\frac{1}{A} = f(t)$ bei verschiedenen Temperaturen.





T / °K	273.7	284.9	294.2	297.8	305.1
Anzahl Meßwerte	5	15	17	20	30
$10^4 \cdot k / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$	6.1	8.3	16.7	17.6	24.2
$\pm 10^4 \cdot \Delta k / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$	0.4	0.2	0.8	0.9	0.8
$\frac{k}{k} / \%$	6.6	2.4	4.8	5.1	3.3

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden die ARRHENIUS-Gleichung (1) und die EYRING-Gleichung (2) benutzt.

$$\log k = - \frac{E_A}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad (1)$$

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Mit Hilfe des Least-Square-Plot-Programms wurden die Ausgleichsgeraden der Funktionen $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bzw. $\log \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ gezeichnet (Abb. 9a,b) und Steigung, Achsenabschnitt sowie die mittleren Fehler dieser beiden Größen ermittelt.

Für die Aktivierungsparameter ergaben sich mit Hilfe dieser Angaben aus beiden Kurven für 20°C folgende Werte:

$$\begin{aligned} E_A &= 7.8 \pm 0.9 \text{ kcal/mol} \\ \log A &= 2.9 \pm 0.6 \\ \Delta H^\ddagger &= 7.2 \pm 0.9 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -47.0 \pm 3.0 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

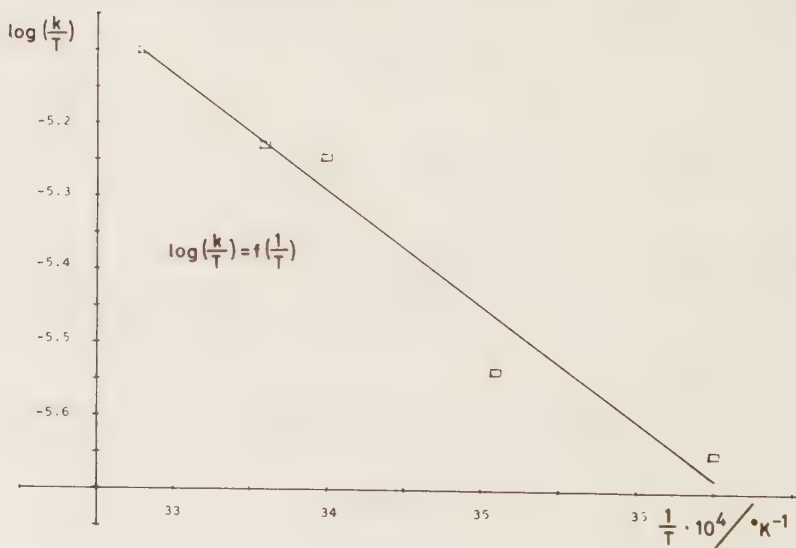
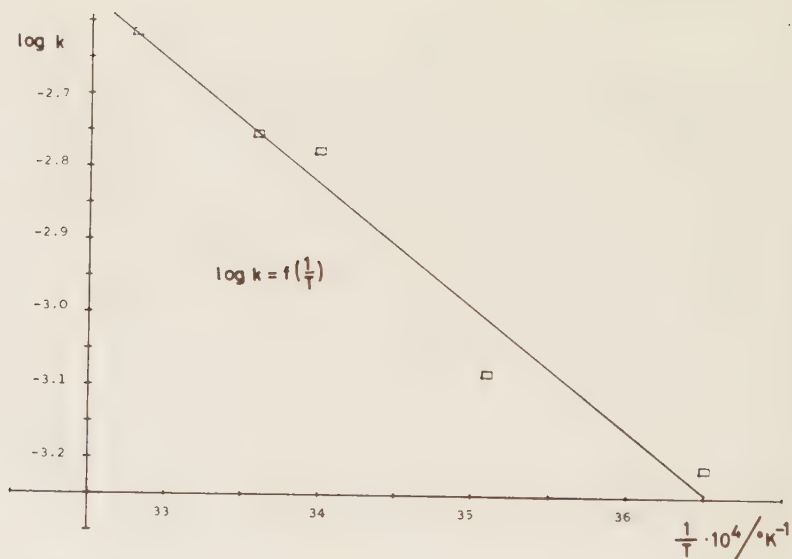


Abb. 9a, b: ARRHENIUS- und EYRING-Diagramm.

Belichtung des syn-Tricyclus 11 zum Bicyclobutanderivat 114

300 mg (0.68 mmol) des syn-Tricyclus 11 wurden in einer Matrix aus 90 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (2 : 1) in 6 Quarz-Rohren (Abb.) 2 h bei -196°C mit einer Hg-Niederdruck-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, VYCOR-Filter) bestrahlt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels zurückgebliebenen farblosen Kristalle wurden bei 145°C und 10^{-3} Torr sublimiert. Dabei erhielt man 235 mg (0.53 mmol, 78 %) des Bicyclobutanderivats 114 in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 270°C (Zers.).

1,3,4,5,7,8-Hexa-tert.-butyl-tetracyclo [4,1,1,0^{2,5},0^{7,8}]octa-3-en (114):

Farblose Kristalle, Schmp. 270°C (Zers.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}$ (440.8)

Ber.: C 87.19 H 12.81

Gef.: C 87.27 H 12.72

Massenspektrum :

$m/e = 440$ (M^{+})
383 (M^{+} minus tert.-Butyl)

IR (CHCl_3):

1478, 1465, 1390, 1360 / cm (tert.-Butyl)

Raman-Pulverspektrum :

1580 / cm (C=C)

UV (2-Methylbutan) :

Endabsorption ab 250 nm

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) :

7.80 (1H, Dublett, $J = 1.5 \text{ Hz}$)
8.39 (1H, Dublett, $J = 1.5 \text{ Hz}$)
8.62 (9H, Singulett)
8.69 (9H, Singulett)
8.72 (9H, Singulett)
8.77 (18H, Singulett)
8.83 (9H, Singulett)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	154.7, 152.6 [(1), (2), olefinisch]
	72.9, 67.0 [(3), (4), keine Zuordnung]
	50.0 [(5), allylisch; spaltet im gated decoupled-Spektrum in Dublett mit $J_{\text{CH}} = 136.7 \text{ Hz}$]
	47.8, 38.1 [(6), (8), keine Zuordnung]
	38.6 [(7), Bicyclobutan; spaltet im gated decoupled-Spektrum in Dublett mit einer C-H-Kopplungskonstanten von mindestens 157 Hz (genaue Bestimmung wegen komplizierten Spektrums nicht möglich)]

Spektrum im Bereich der tert.-Butylgruppen sehr komplex.

Versuche zur Darstellung des Diketons 117 aus 114

Die Substanz 114 wurde 90 h bei Raumtemperatur in tert.-Butanol/ H_2O (1 : 1) mit einem großen Überschuß an NaJO_4 / kat. KMnO_4 gerührt bzw. 18 h unter Rückfluß gekocht: in beiden Fällen fand keine Veränderung des Bicyclobutanderivats 114 statt. Ebenso unverändert blieb 114 nach 86 h Kochen mit einem riesigen Überschuß an immer wieder frisch zugegebenem KMnO_4 .

Auch ein sehr großer Überschuß an Ozon, das in Lösungen von 114 geleitet wurde (-52°C , in Pentan bzw. 0°C , in CH_2Cl_2), führte zu keiner Umsetzung. Erst bei Raumtemperatur wurde 114 in CCl_4 durch einen sehr großen Überschuß an Ozon angegriffen, was jedoch zu einem sehr komplexen Produktgemisch führte, das nicht weiter untersucht wurde.

Auch durch äquimolaren Zusatz von Tetracyanäthylen konnte kein einheitlicherer Reaktionsverlauf erreicht werden.

Reaktion von 114 mit OsO_4

114 mg (0.26 mmol) 114 in 2.5 ml abs. Äther wurden zu 210 mg (0.82 mmol) OsO_4 in 2.5 abs. Äther gegeben und 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Nach Abfiltrieren eines in dieser Zeit gebildeten schwarzen, mikrokristallinen Niederschlags (metall. Os oder niedere Os-Oxide) wurden nach Abziehen des Lösungsmittels 85 mg (0.18 mmol, 69 %) des Dioxids 119 oder 120 erhalten.

Dünnschichtchromatographie an SiO_2 mit Petroläther/Äther (20:1) und anschließende Sublimation bei 180°C / 760 Torr, ergab farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $118\text{--}121^\circ\text{C}$.

1,2,3,5,6,7-Hexa-tert.-butyl-3,8,4,7-diepoxy-cycloocta-1,5-dien (119):

oder

1,2,3,5,6,7-Hexa-tert.-butyl-3,4,7,8-diepoxy-cycloocta-1,5-dien (120):

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (472.77)

Massenspektrum : Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigt eindeutig die Summenformel mit M^+ bei $m/e = 472.4276$ (theor. 472.4280).

IR (CHCl_3): 1480, 1389, 1360 / cm (tert.-Butyl)
1008 / cm
985 / cm

^1H -NMR (CCl_4): 7.05 (2H, Singulett)
8.73 (18H, Singulett)
8.81 (18H, Singulett)
8.94 (18H, Singulett)

^{13}C -NMR (CDCl_3): 152.5, 149.0 [(1), (2), olefinisch]
104.0, 49.3 [(3), (4), allylisch Epoxy;
(4) mit Proton]
35.3, 32.8, 32.4 [(5) bis (7), tert.-Butyl, quart.]
31.0, 30.9, 29.4 [(8) bis (10), tert.-Butyl, prim.]

Versuchte Reaktionen mit 119/120

Die Substanz wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle 5 h lang bei 250°C behalten. Dabei blieb die Verbindung völlig unverändert.

In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung des Dioxids in CCl_4 mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, wobei die organische Verbindung in ihrer protonierten Form ganz in die wäßrige Phase überging. Das Gemisch wurde auf Eis geschüttet und mit CCl_4 extrahiert. Die organische Phase wurde mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde

nahezu quantitativ unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen.

Eine Lösung derselben Verbindung in Benzol wurde 70 h lang mit einem großen Überschuß von Triphenylphosphin unter Rückfluß gekocht. Auch dabei blieb sie völlig unverändert.

Thermolyse des Bicyclobutanderivats 114 zum COT-Isomerengemisch 118

110 mg (0.25 mmol) der Substanz 114 wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle 3 h lang bei 250°C gehalten. Das erhaltene Rohprodukt ergab nach Sublimation (120°C, 10⁻³ Torr) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂ bei -78°C 84 mg (0.19 mmol, 76 %) des COT-Isomerengemischs 118 in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 215-217°C .

Hexa-tert.-butyl-cyclooctatetraen-Isomerengemisch (118):

C₃₂H₅₆ (440.8)

Ber.: C 87.19 H 12.81

Gef.: C 86.56 H 12.69

Massenspektrum :

m/e = 440 (M⁺)
383 (M⁺ minus tert.-Butyl)

IR (CCl₄):

1472, 1385, 1366 / cm (tert.-Butyl)

¹H-NMR (CCl₄):

3.86 Zwei Singulets im Verhältnis 2 : 1;
4.54 nach Gesamtintegral 2 Protonen

8.83 Im 100 MHz-Spektrum bei 1000 Hz
8.86 Sweep-Breite Singulets, bei 250 Hz
komplizierte Feinstruktur;
8.98 nach Gesamtintegral 54 Protonen

Hochtemperatur-

¹H-NMR-Spektrum :

Bei 200°C in Diphenyläther keine Veränderung gegenüber dem Raumtemperatur-Spektrum.

¹³C-NMR-Spektrum :

Sehr kompliziertes Spektrum mit 8 olefinischen Signalen und mindestens 12 Signalen im Bereich für gesättigte C-Atome.

Versuch einer Epoxidierung des COT-Isomerengemischs 118

Zu einer Lösung von 12 mg (0.027 mmol) der Substanz 118 in 1 ml Benzol-d₆ wurden 12 mg (0.07 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure gegeben. Auch nach 3 Tagen bei Raumtemperatur zeigte das NMR-Spektrum der Probe noch keine Veränderung. Auch Erhöhen der Temperatur auf 60°C und ein noch größerer Überschuß an Persäure führten zu keiner Reaktion.

Thermolyse des Tricyclus 11 zum COT-Isomerengemisch 118

Auch die Thermolyse des Tricyclus 11, unter den gleichen Bedingungen wie oben für das Bicyclobutanderivat beschrieben, führte zur Bildung eines mit dem obigen Produkt 118 identischen Hexa-tert.-butyl-cyclooctatetraen-Isomerengemisch in 81 % Ausbeute.

Versuch einer Isomerisierung des Tricyclus 11 mit Ag⁺-Ionen

Zu einer gesättigten Lösung des Tricyclus 11 in Aceton-d₆ in einem NMR-Rohr wurde eine Spatelspitze AgClO₄ hinzugefügt und das Gemisch 24 h lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Es fand jedoch keine Reaktion statt. Auch ein Erhöhen der Temperatur auf 45°C führte innerhalb von 24 h zu keiner Veränderung des Tricyclus.

Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

Die Hauptprobleme bei diesen Versuchen waren:

1. Ein geeignetes Lösungsmittel (möglichst tiefer Schmelzpunkt, Photolysestabilität, gute Löslichkeit für 4, keine Reaktivität gegenüber 4, keine störenden ¹³C-NMR-Signale, keine Kristallisationsneigung),
2. eine geeignete deuterierte Lock-Substanz (Anforderungen wie an das Lösungsmittel, zusätzlich ein auch bei sehr tiefen Temperaturen noch scharfes Deuterium-NMR-Signal zum Einlocken und Homogenisieren),
3. Präparation von recht hohen Konzentrationen an reinem Tri-tert.-butyl-cyclobutadien,
4. da ¹³C-NMR-Messungen bei tieferen Temperaturen als -140°C mit den normalen Kühlsystemen nicht möglich sind, ist ein Gerät mit veränderter Kühleinrichtung und modifiziertem Probenkopf notwendig.

Das von A. ALZÉRRECA¹⁹⁾ als Lösungsmittel und Lock-Substanz benutzte Methyl-cyclohexan-d₁₄ kann bei tieferen Temperaturen als -80°C nicht mehr zu Messungen verwendet werden, da man durch Einfrieren der Ringinversion nur noch ein stark verbreitertes Deuterium-Signal erhält, mit dem nicht vernünftig homogenisiert werden kann.

Da sich zu dem Zeitpunkt dieser Versuche kein käufliches deuteriertes Lösungsmittel als für unsere Zwecke geeignet erwies, stellten wir als möglichst kohlenwasserstoff-ähnliche Lock-Substanz n-Butyl-tris (trideuteriomethyl)-silan durch Grignard-Reaktion aus Chlor-tris(trideuteriomethyl)-silan und n-Butyl-mangesiumbromid her. Das gaschromatographisch gereinigte Silan erwies sich als sehr gute Lock-Substanz. Eine Mischung Silan / Rigsolve / 2-Methylbutan (1:1:3) blieb bis etwa -140°C recht dünnflüssig und gab bei weiterer Abkühlung eine sehr gute Matrix. Daher wurden 130 mg (0.52 mmol) Dienon 5 in 3 ml des Lösungsmittelgemischs mit etwas TMS in einem abgeschmolzenen 10 mm NMR-Rohr 37 h bei -196°C bestrahlt. Dabei wurde als Strahlungsquelle ein Fluoreszenzleuchtstoffeinsatz gewählt,

der bei Anregung durch Hg-N.D.-Lampen Licht um die Wellenlänge 410 nm emittiert. Mit diesem Licht läuft die Photospaltung sauberer ab als bei der Bestrahlung mit 254 nm-Licht, wobei als Nebenprodukt immer noch geringe Mengen des Dienons 6 entstehen. Während der Belichtung wurde die Probe etwa alle vier Stunden durch kurzes Auftauen der Matrix neu gemischt.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum ^{*)} dieser Probe bei -96°C zeigte im olefinischen Bereich nur Signale für Tri-tert-butyl-cyclobutadien (4), und zwar bei $\delta = 151.4$ ppm (C-1 und C-3), bei $\delta = 144.7$ ppm (C-2) sowie bei $\delta = 126.2$ ppm (C-4; Aufspaltung in Dublett mit $J_{\text{CH}} = 176.8$ Hz im gated decoupled-Spektrum). Die chemischen Verschiebungen der tert.-Butyl-C-Atome konnten wegen der störenden Lösungsmittelsignale in diesem Bereich nicht ermittelt werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Probe bei -140°C brachte keine Verbreiterung für das Signal von C-1 und C-3, dagegen eine leichte Verbreiterung des Signals von C-4. Messungen bei tieferer Temperatur waren mit dieser Probe wegen stark zunehmender Viskosität des Lösungsmittels nicht möglich.

Als für Messungen bis -190°C geeignetes Lösungsmittel erwies sich Propan mit dem inzwischen käuflichen Tetramethyl-silan- d_{12} als ideale Lock-Substanz auch bei derartig tiefen Temperaturen. Da jedoch die Löslichkeit des Dienons 5 in dem verwendeten Gemisch Propan/TMS- d_{12} (3:1) im Gegensatz zu der des entstehenden Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens nicht besonders gut war und außerdem für vollständigen Umsatz eine gute Durchmischung der Probe gewährleistet werden mußte, wurde die Belichtung nicht - wie sonst üblich - in der Matrix bei -196°C , sondern in Lösung bei höheren Temperaturen durchgeführt.

^{*)} Erste Versuche wurden bei Herrn Prof. Dr. H. GÜNTHER an der Universität Köln durchgeführt, wofür ich herzlich danke. Dabei konnten keine Signalverbreiterungen festgestellt werden. Umso dankenswerter ist es, daß die Tieftemperaturmessungen dieser Probe von Herrn Dr. S. BERGER, Universität Marburg, nochmals aufgegriffen wurden. Die hier angegebenen Ergebnisse stammen aus diesen Messungen.

Zur Herstellung der Probe wurden daher 13 mg (0.052 mmol) Dienon 5 in 0.6 ml Propan/TMS-d₁₂ bei -140°C in einem abgeschmolzenen 5 mm NMR-Rohr unter gelegentlichem Umschütteln mit 410 nm-Licht bestrahlt. Nach 30 h Belichtung hatte sich alles Dienon unter quantitativer Bildung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) aufgelöst, wie ein ¹³C-NMR-Spektrum bei -100°C bewies. Da die Signale des Propans (δ = 18.2 und 18.0 ppm) nicht störten, waren aus diesem Spektrum auch die chemischen Verschiebungen der tert.-Butyl-C-Atome zu ersehen [δ = 34.2 ppm (alle 3 quart. C), 32.0 ppm (3 Methyl-C) und 30.5 (6 Methyl-C); auf TMS-d₁₂ als internem Standard bezogen].

Die Messungen bei extrem tiefen Temperaturen bis -190°C wurden von Prof. Dr. J. F. M. OTH, ETH Zürich, an einem von ihm am Probenkopf modifizierten und mit zusätzlichen Kühleinrichtungen ausgestatteten VARIAN XL-100 NMR-Gerät durchgeführt. Die Verwendung von 5 mm Proben erwies sich dabei als notwendig, da bei größerem Probendurchmesser keine einigermaßen konstante spinning rate über längere Zeit gehalten werden konnte. Im ¹³C-NMR-Spektrum bei -185°C (aufgenommen mit 46000 Pulsen) erschien das Signal der Ringatome C-1 und C-3 unverändert scharf, ebenso das von C-2 und das Signal der quartären C-Atome der tert.-Butylgruppen. Das Signal von C-4 sowie die der Methylgruppen der tert.-Butylgruppen waren stark verbreitert.

Bei -190°C, der tiefsten von der Kühlkapazität mit gekühltem gasförmigem Stickstoff an dem Gerät erreichbaren Temperatur, führt die steigende Viskosität des Lösungsmittels zu allgemeiner Verbreiterung der Signale, ohne daß sich das prinzipielle Bild des Spektrums gegenüber dem bei -185°C änderte.

UV-spektroskopisch verfolgte Darstellung von Tri-tert.-butyl-tetrahedran 18 in einer organischen Matrix

Die hier beschriebenen Experimente wurden am Organisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich bei Herrn Prof. Dr. J. F. M. OTH durchgeführt. Dabei stand ein von ihm konstruierter Tieftemperatur-UV-Dewar mit einer dicht verschließbaren 1 cm-Kupfer-Küvette mit Quarzfenstern zur Verfügung. Die UV-Spektren wurden an einem CARY-17 aufgenommen, dessen Grundlinie bei Raumtemperatur auf reines Lösungsmittel (3-Methylpentan) in dem UV-Dewar eingestellt worden war. Alle Messungen wurden aufgenommen gegen reines Lösungsmittel in einer 1 cm-Quarz-Zelle (Raumtemperatur) und zwei zusätzliche Quarzfenster im Vergleichsstrahlengang, die zur Kompensation der äußeren Quarzfenster des UV-Dewars dienten.

Als Strahlungsquelle stand ein Monochromator der Firma BAUSCH und LOMB, Grating 1200 Groves/mm, zur Verfügung, der mit einer Hg-Hochdruck-Lampe SP-200 betrieben wurde.

Durch die bei den Versuchen verwendeten Lösungen des Dienons 5 in 3-Methylpentan mit Konzentrationen von 10^{-4} bzw. 10^{-2} mol/l wurde vor dem Einfüllen in die Tieftemperaturzelle zur Entfernung von eventuell gelöstem Sauerstoff ein Stickstoffstrom geblasen.

Zur Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ bei -170°C wurde die wegen der Volumenkontraktion des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen entsprechend höheren Extinktionen E auf Raumtemperaturverhältnisse "heruntergerechnet", indem man sie mit dem Faktor $\frac{E_{\lambda, \text{Dienon, RT}}}{E_{\lambda, \text{Dienon, } -170^{\circ}\text{C}}}$ multiplizierte.

Es wurden folgende UV-spektroskopische Daten ermittelt (-170°C , 3-Methylpentan-Matrix):

2,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon (5):

λ_{max}	=	206 nm	(ϵ = 9500)
		230 nm	(ϵ = 3800)
		421 nm	(ϵ = 120)

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4):

$$\lambda_{\max} = \begin{array}{l} 206 \text{ nm } (\xi = 9600) \\ 230 \text{ nm } (\xi = 3900) \\ 421 \text{ nm } (\xi = 116) \end{array}$$

Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18):

$$\lambda_{\max} = \begin{array}{l} 197 \text{ nm } (\xi = 3500) \\ 220 \text{ nm } (\xi = 3200) \end{array}$$

$$\lambda = 440 \text{ nm } (\xi = 9) \text{ Schulter}$$

$$\lambda = 505 \text{ nm } (\xi = 14) \text{ Schulter}$$

Reaktion	Konz. (mol/l)	t (°C)	λ (nm)	Zeit (h)	Meßbereich (nm)
Dienon $\rightarrow$ Tetrahedran	10^{-4}	-170	407	2	190 - 800
Dienon $\rightarrow$ Tetrahedran	10^{-2}	-170	407	5	300 - 1300
Cyclobutadien $\rightarrow$ Tetrahedran	10^{-4}	-170	407	2	190 - 800
Cyclobutadien $\rightarrow$ Tetrahedran	10^{-2}	-170	407	4	300 - 1300
Tetrahedran $\rightarrow$ Cyclobutadien	10^{-4}	-170	407	2	190 - 800

Tabelle 3: Versuche zur photochemischen Erzeugung von Tri-tert.-butyl-tetrahedran.

Die Geschwindigkeit der thermischen Umwandlung von Tri-tert.-butyl-tetrahedran (18) zu Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) wurde an Hand der dabei erscheinenden gelben Farbe der Lösung bzw. dem Anstieg der entsprechenden VIS-Bande größenordnungsmäßig für die Probe mit 10^{-2} mol/l abgeschätzt. Sie verlief im Bereich um -120°C mit einer Halbwertszeit im Minutenmaßstab, bei etwa -80°C lag die Reaktionszeit in der Größenordnung weniger Sekunden.

Darstellung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) in Substanz für IR-Messungen in einer Argon-Matrix

Zur Aufnahme eines IR-Spektrums von reinem Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) in einer Argon-Matrix war es notwendig, die Verbindung lösungsmittelfrei zu erhalten, um sie von außen in den Kryostaten aufdampfen zu können. Da jedoch die Dimerisierungsgeschwindigkeit beim Eindampfen einer Lösung des Cyclobutadiens 4 mit zunehmender Konzentration zwangsläufig immer größer wird, mußte versucht werden, bei der Belichtung des Dienons 5 ein Lösungsmittel mit besonders niedrigem Siedepunkt zu verwenden. Nach den bei den Tieftemperatur-¹³C-Messungen gemachten Erfahrungen bot sich hierfür flüssiges Propan an, dem zur Erhöhung der Löslichkeit des Dienons und zur Verhinderung einer Kristallisation kleine Mengen Neopentan oder Isobutan zugesetzt wurden.

In einem Solidex-Belichtungsrohr mit Dreiwegehahn und Schliffanschlüssen wurden 50 mg (0.2 mmol) Dienon 5 in etwa 25 ml vorher zweimal destilliertem Propan/Neopentan (10 : 1) 6 h lang bei -196°C mit dem Fluoreszenzleuchtstoff-Einsatz (410 nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum bei -78°C vollständig abgezogen, wobei das bei der Belichtung entstandene Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) in Form gelber Kristalle zurückblieb. Es konnte aus dem über die Schliffe mit dem Kryostaten verbundenen Belichtungsrohr bei -30°C mit Argon auf den Kühlfinger aufgedampft werden, wodurch erstmals die Matrix-Aufnahme des IR-Spektrums eines alkylsubstituierten Cyclobutadiens in Argon ohne Anwesenheit anderer Spaltprodukte möglich wurde *).

*) Versuch von Herrn Dipl.-Chem. U.SCHÄFER, Dissertation, Universität Marburg.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G. MAIER und W. SAUER,
Angew. Chem. 87, 675 (1975).

G. MAIER und W. SAUER
Angew. Chem. 89, 49 (1977).

E. Literaturverzeichnis

- 1) A. KEKULÉ,
Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 98 (1865).
- 2) R. WILLSTÄTTER und E. WASER,
Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 3423 (1911);
R. WILLSTÄTTER und M. HEIDELBERGER,
ibid. 46, 517 (1913).
- 3) R. WILLSTÄTTER und W. v. SCHMÄDEL,
Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 1992 (1905).
- 4) E. HÜCKEL:
Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen,
Verlag Chemie, Berlin 1938.
- 5) Zusammenfassung von N. C. BAIRD,
J. Chem. Educ. 48, 509 (1971).
- 6) M. P. CAVA und M. J. MITCHELL:
Cyclobutadiene and Related Compounds,
Academic Press, New York 1967.
- 7a) M. J. S. DEWAR, M. C. KOHN und N. TRINAJSTIC,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).
- b) M. J. S. DEWAR und H. W. KOLLMAR,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 2933 (1975).
- 8) N. L. ALLINGER, C. GILARDEAU und L. W. CHOW,
Tetrahedron 24, 2401 (1968);
N. L. ALLINGER und J. C. TAI,
Theor. Chim. Acta 12, 29 (1968).
- 9) W. TH. BORDEN,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 5968 (1975).
- 10) E. A. HALEVI, F. A. MATSEN und T. L. WELSHER,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 7088 (1976).
- 11) G. MAIER und H. P. REISENAUER,
Tetrahedron Lett. 1976, 3591.

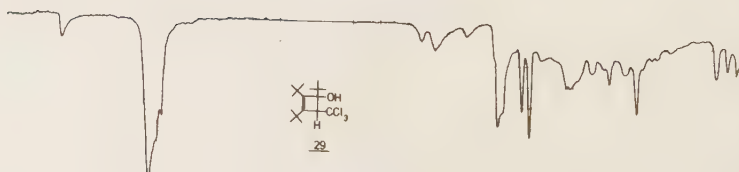
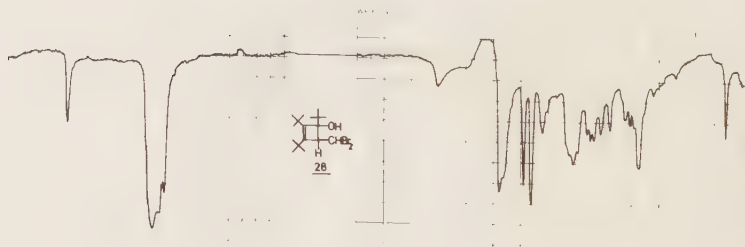
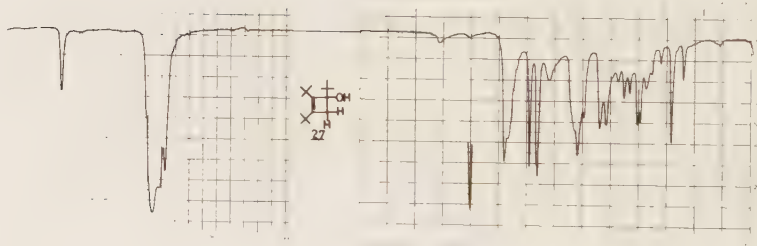
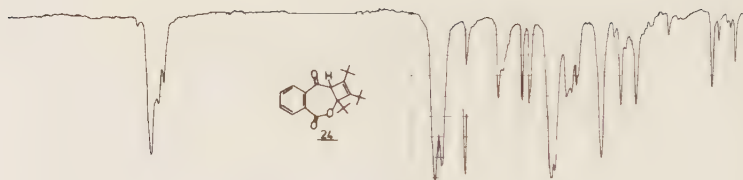
- 12) W.C.LOTHROP,
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1187 (1941);
ibid. 64, 1698 (1942).
- 13) R.GOMPPER und G.SEYBOLD,
Angew. Chem. 80, 804 (1968),
ibid. 83, 44, 45 (1971);
M.NEUENSCHWANDER und A.NIEDERHAUSER,
Chimia 22, 491 (1968).
- 14) H.KIMLING und A.KREBS,
Angew. Chem. 84, 952 (1972).
- 15) S.MASAMUNE, N.NAKAMURA, M.SUDA und H.ONA,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
- 16) G.MAIER und A.ALZÉRRECA,
Angew. Chem. 85, 1056 (1973).
- 17) G.MAIER und U.MENDE,
Angew. Chem. 80, 532 (1968);
G.MAIER und U.MENDE,
Tetrahedron Lett. 1969, 3155;
G.MAIER, G.FRITSCHI und B.HOPPE,
Angew. Chem. 82, 551 (1970);
G.MAIER, G.FRITSCHI und B.HOPPE,
Tetrahedron Lett. 1971, 1463;
G.MAIER und M.SCHNEIDER,
Angew. Chem. 83, 885 (1971);
G.MAIER und F.BOSSLET,
Tetrahedron Lett. 1972, 1025;
G.MAIER und B.HOPPE,
ibid. 1973, 861.
- 18) G.MAIER,
Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 19) A.ALZÉRRECA,
Dissertation, Universität Marburg 1974.

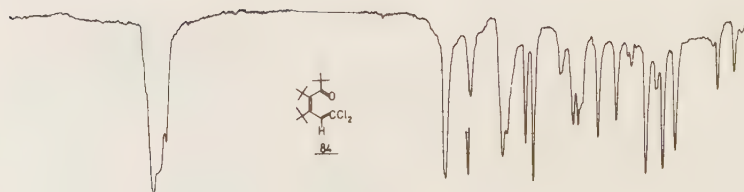
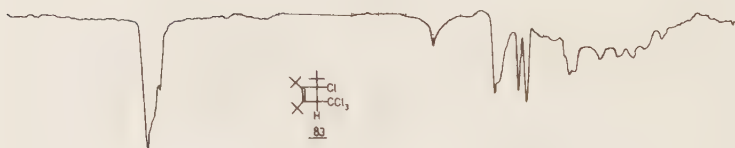
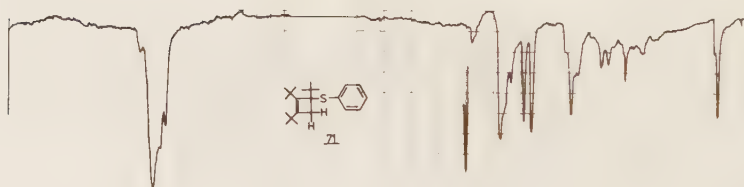
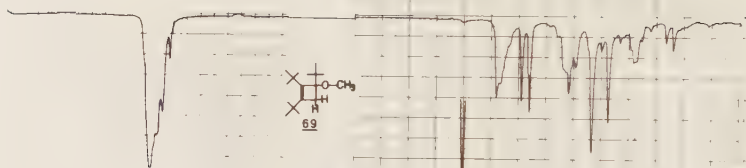
- 20) K.ALDER und G.STEIN,
Angew. Chem. 50, 510 (1937).
- 21) G.MAIER, W.MAYER, C.HAACKE und R.ASKANI,
Angew. Chem. 85, 1057 (1973).
- 22) C.Y.LIN und A.KRANTZ,
J.C.S. Chem. Comm. 1972, 1111.
- 23) O.L.CHAPMAN, C.L.Mc INTOSH und J.PACANSKY,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 614 (1973).
- 24) E.J.COREY und J.STREITH,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 950 (1964).
- 25) H.GÜNTHER :
NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart,1973.
- 26) Zusammenfassung über Homoaromatizität :
S. WINSTEIN,
Quart. Rev., Chem. Soc. 23, 141 (1969).
- 27) G.A.OLAH, J.S.STARAL und G.LIANG,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 6233 (1974).
- 28) S.PATAI :
The chemistry of alkenes, Interscience Publishers, London, New York,
Sydney, 1964.
- 29) P.G.GASSMAN und R.L.CRYBERG,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5176 (1969).
A.G.ANASTASSIOU,
J.Amer. Chem. Soc. 88, 2322 (1966).
- 30) K.G.HANCOCK und D.A.DICKINSON,
J.Org.Chem. 39, 331 (1974);
J.R.L.SMITH und Z.A.MALIK,
J.Chem.Soc. (B) 1970, 920.
- 31) N.WIBERG,
Angew. Chem. 80, 809 (1968);
R.W.HOFFMANN,
ibid. 80, 823 (1968).

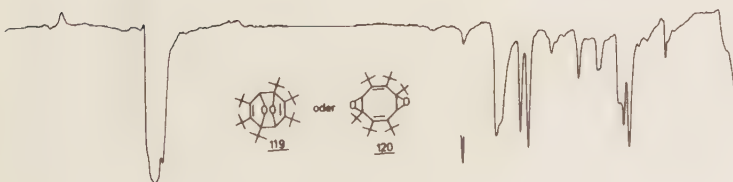
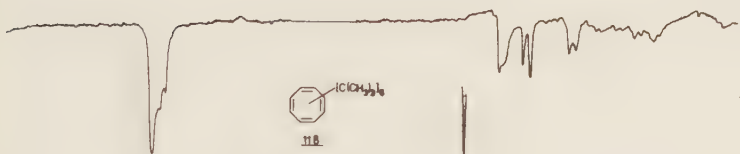
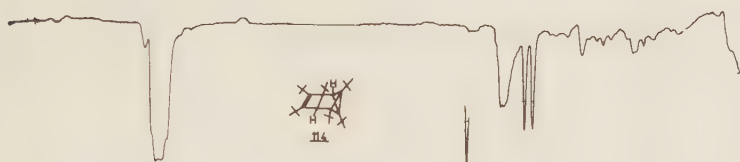
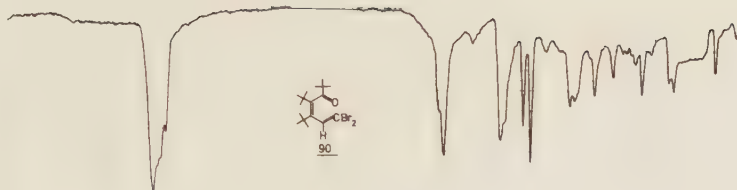
- 32) R. RABINOWITZ und R. MARCUS,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 1312 (1962).
- 33) G. MAIER:
Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- 34) J. SAUER, H. WIEST und A. MIELEERT,
Chem. Ber. 97, 3183 (1964).
- 35) G. S. HAMMOND,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- 36) L. F. PELOSI und W. T. MILLER,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 4311 (1976).
- 37) E. BREITMAIER und W. VOELTER :
¹³C-NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- 38) G. MAIER und M. SCHNEIDER,
Angew. Chem. 83, 885 (1971).
- 39) R. CRIEGEE und P. GÜNTHER,
Chem. Ber. 96, 1564 (1963).
- 40) G. MAIER und M. SCHNEIDER,
Angew. Chem. 85, 174 (1973).
- 41) L. A. PAQUETTE,
Accounts Chem. Res. 4, 280 (1971).
- 42) G. LAUER, C. MÜLLER, K.-W. SCHULTE, A. SCHWEIG,
G. MAIER und A. ALZÉRRECA,
Angew. Chem. 87, 194 (1975).
- 43) Privatmitteilung von Dr. K. MÜLLEN, ETH Zürich,
für die ich herzlich danke.
- 44) K. HAFNER und H. U. SÜSS,
Angew. Chem. 85, 626 (1973).
- 45) G. SCHRÖDER, J. F. M. OTH und R. MERENYI,
Angew. Chem. 77, 774 (1965).
- 46) E. VOGEL, U. HABERLAND und H. GÜNTHER,
Angew. Chem. 82, 510 (1970).

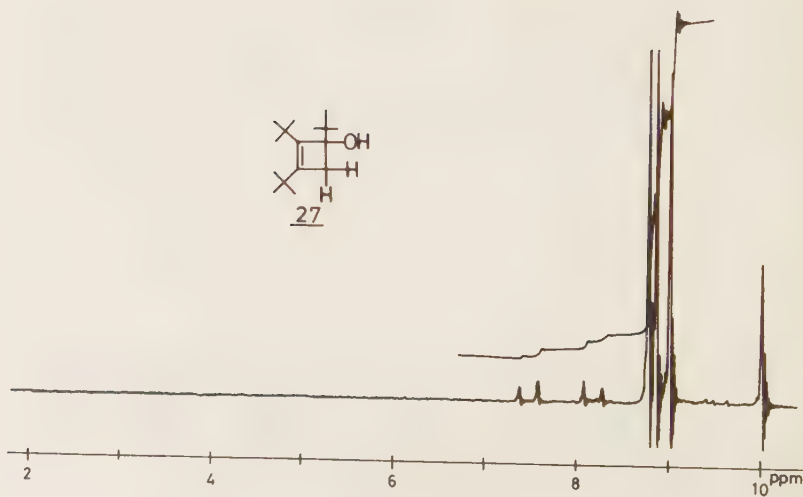
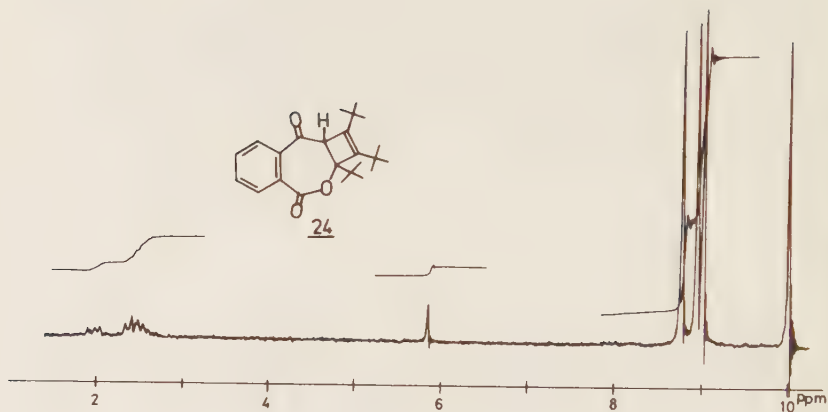
- 47) G. MAIER, H.-G. HARTAN und T. SAYRAC,
Angew. Chem. 88, 252 (1976).
- 48) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN,
Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968).
- 49) R. J. BUENKER und S. D. PEYERIMHOFF,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4342 (1969);
N. C. BAIRD und M. J. S. DEWAR,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 3966 (1967);
J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969);
N. C. BAIRD,
Tetrahedron 26, 2185 (1970);
J. M. SCHULMAN und T. J. VENANZI,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4739 (1974);
W. J. HEHREN und J. A. POPLE,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).
- 50) I. J. MILLER,
Tetrahedron 25, 1349 (1969).
- 51) F. BOSSLET,
Dissertation, Universität Marburg 1972.
- 52) Versuche von H. P. REISENAUER, Universität Marburg,
im Rahmen seiner Doktorarbeit; unveröffentlicht.

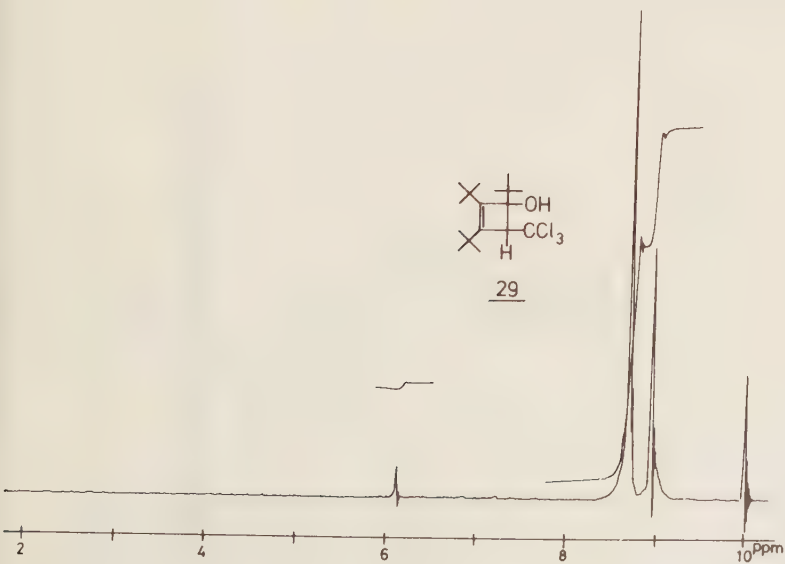
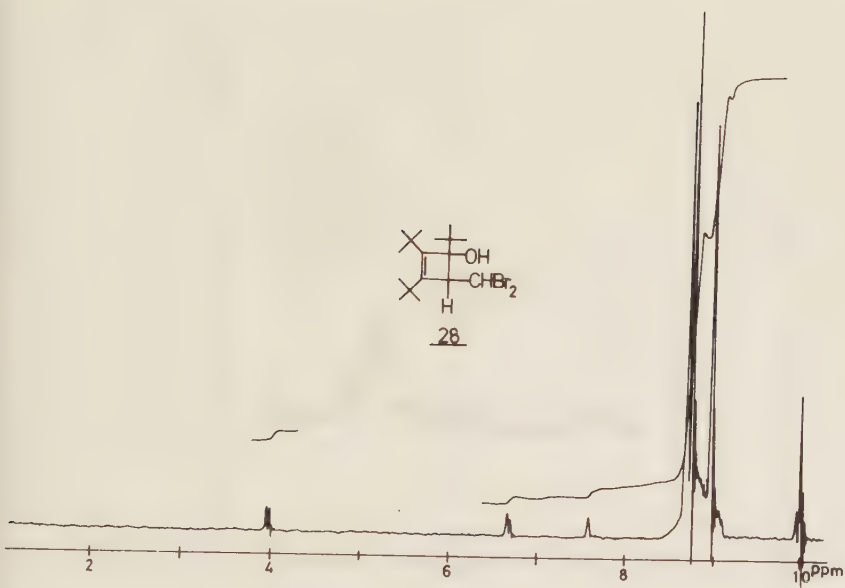
F Spektren

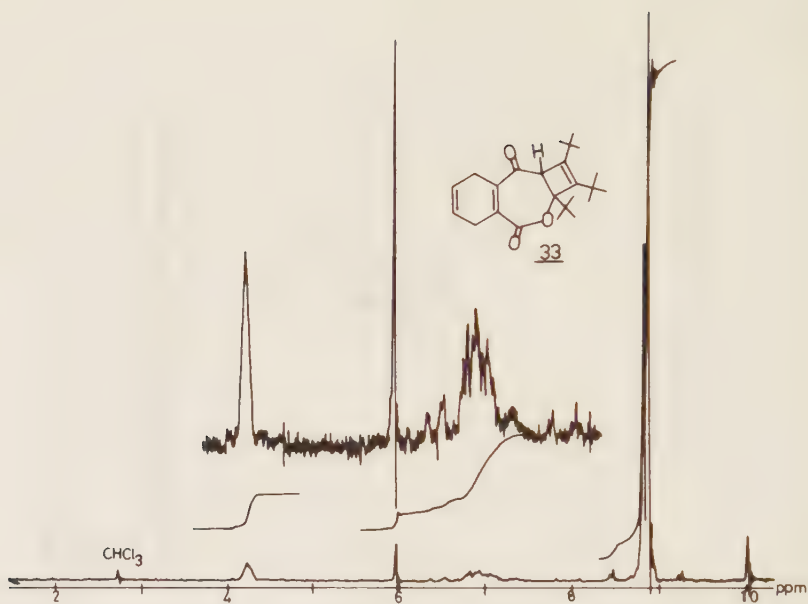


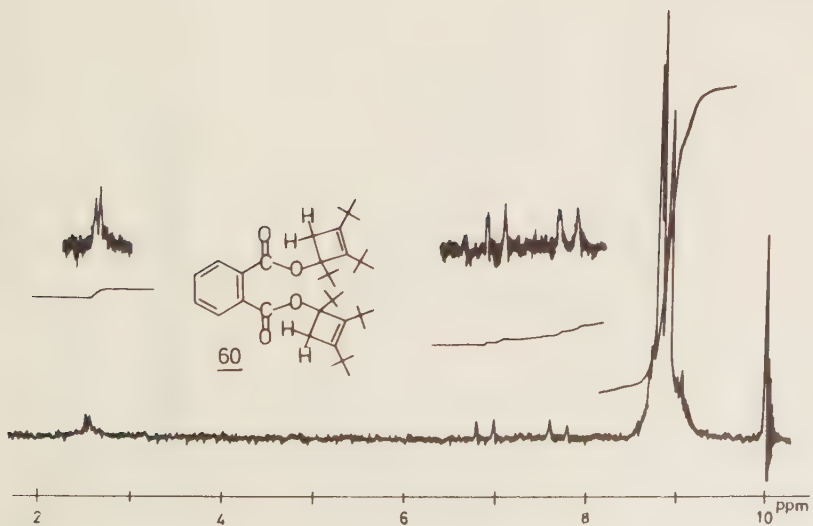
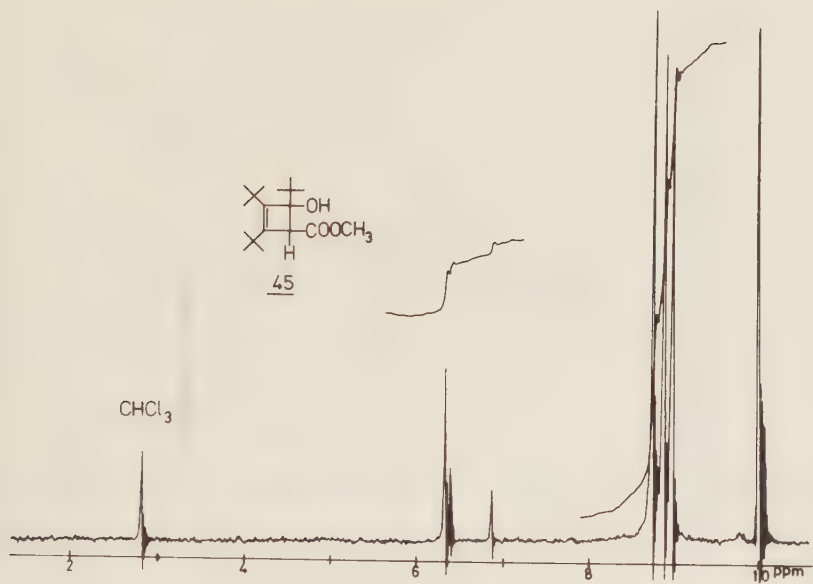


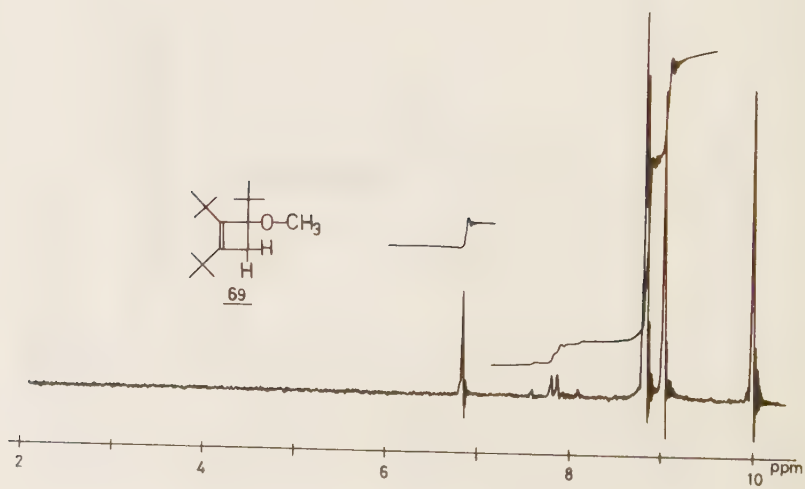
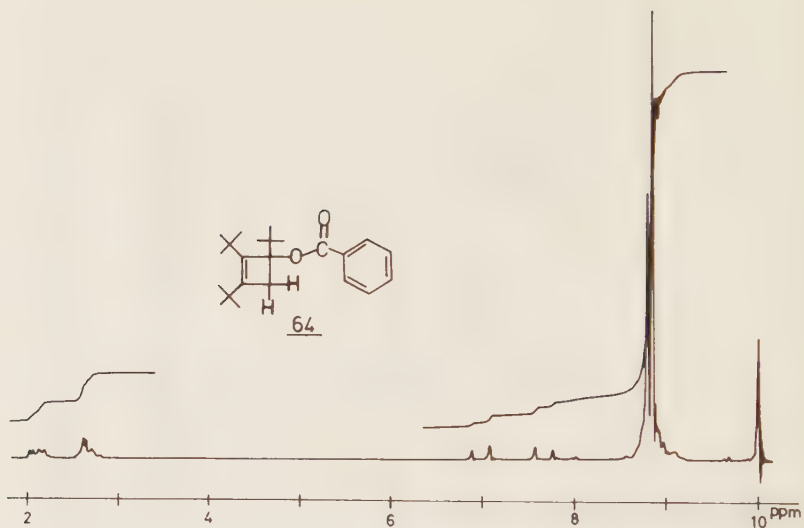


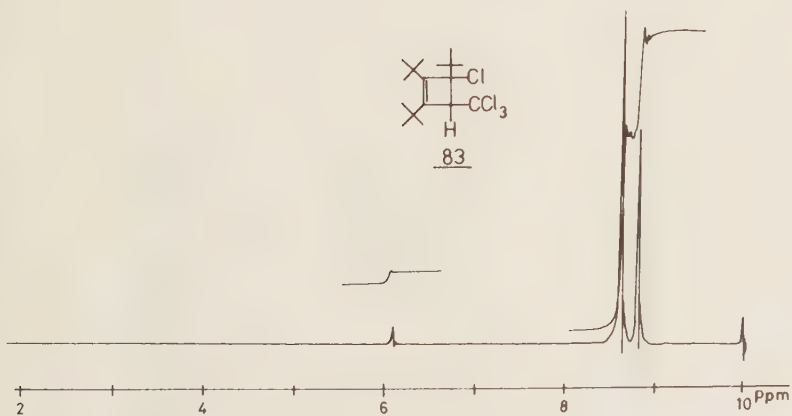
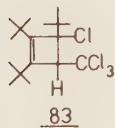
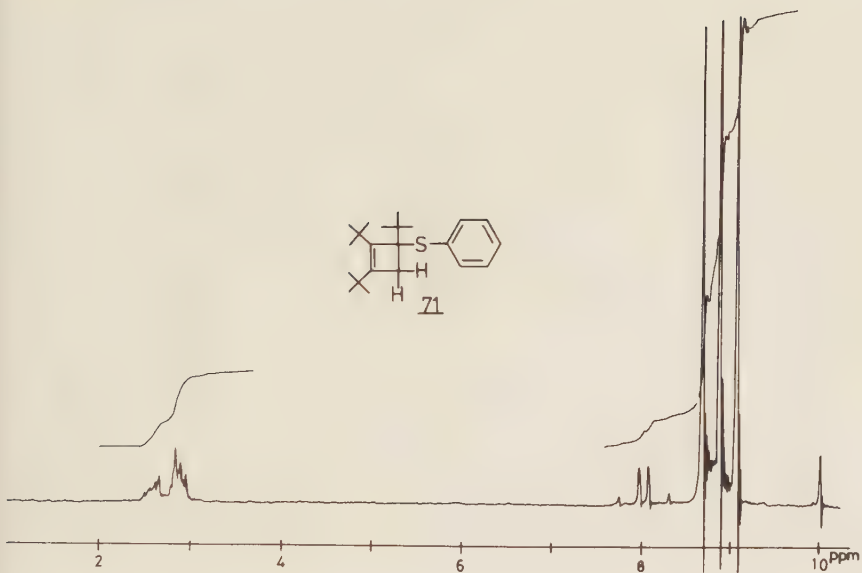
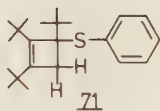


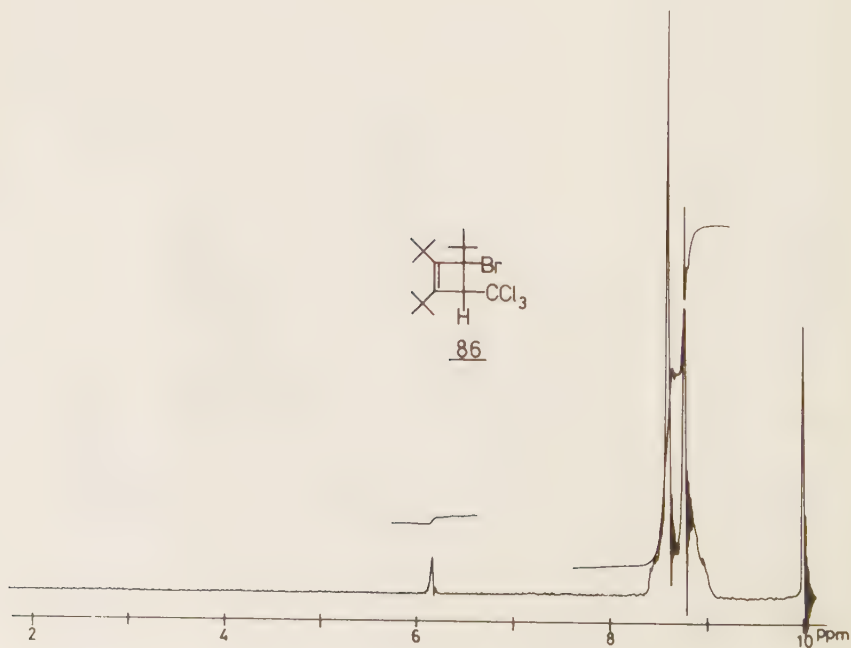
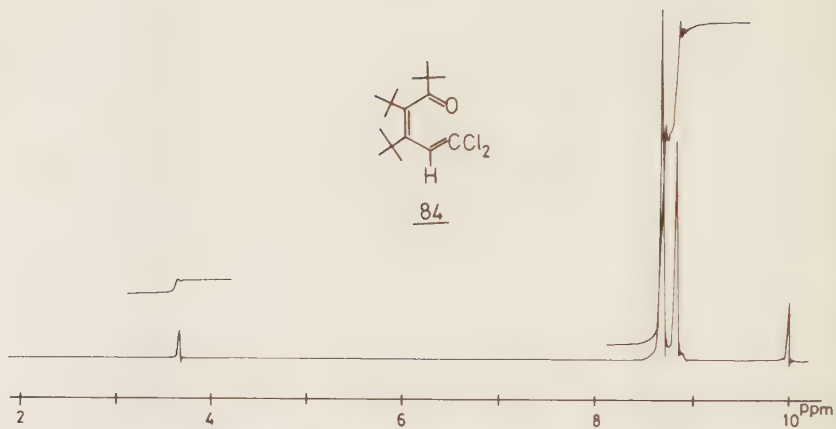


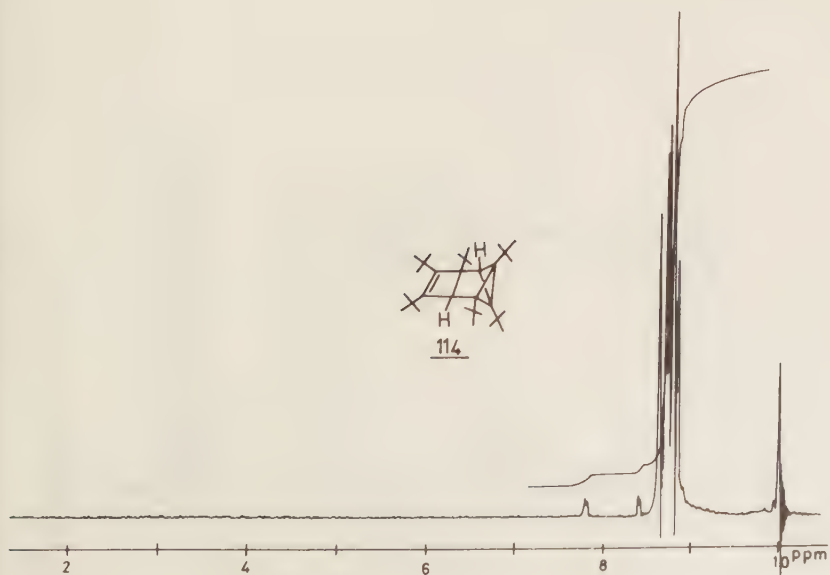
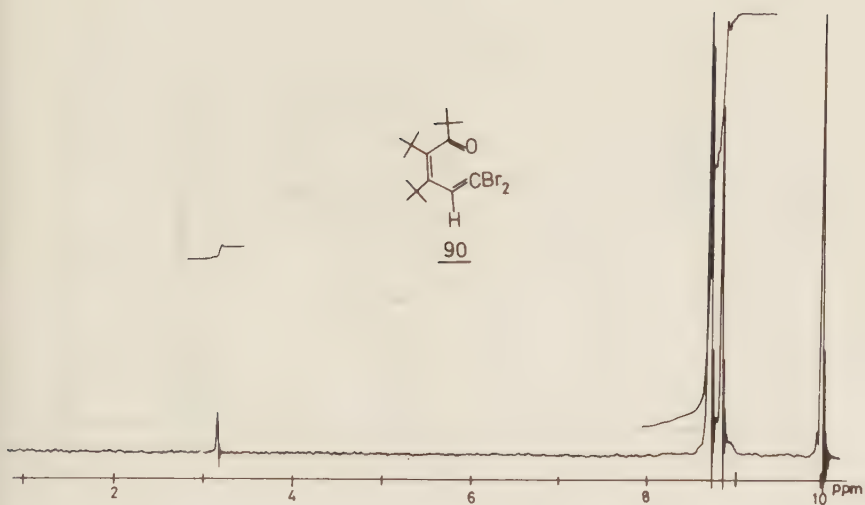


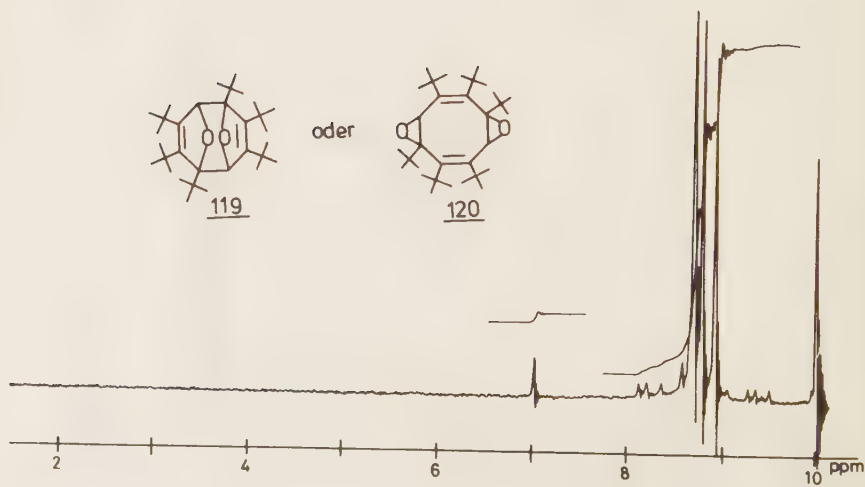
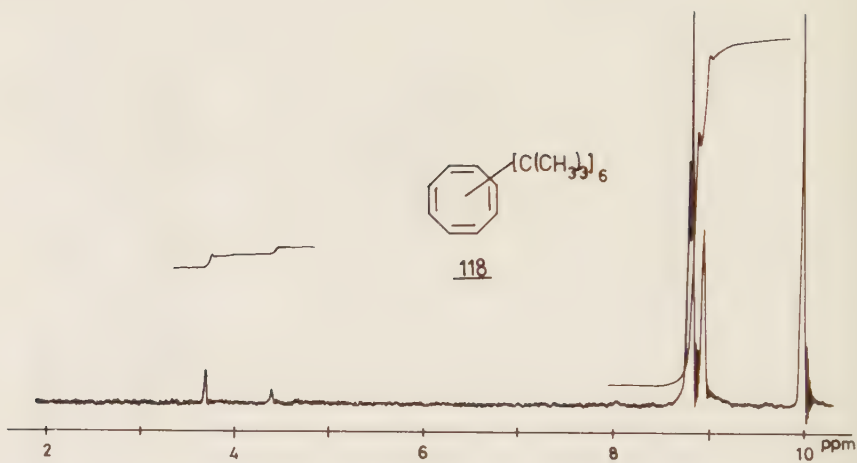


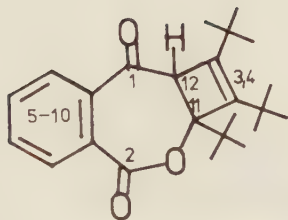




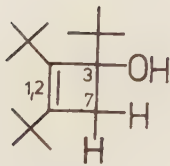
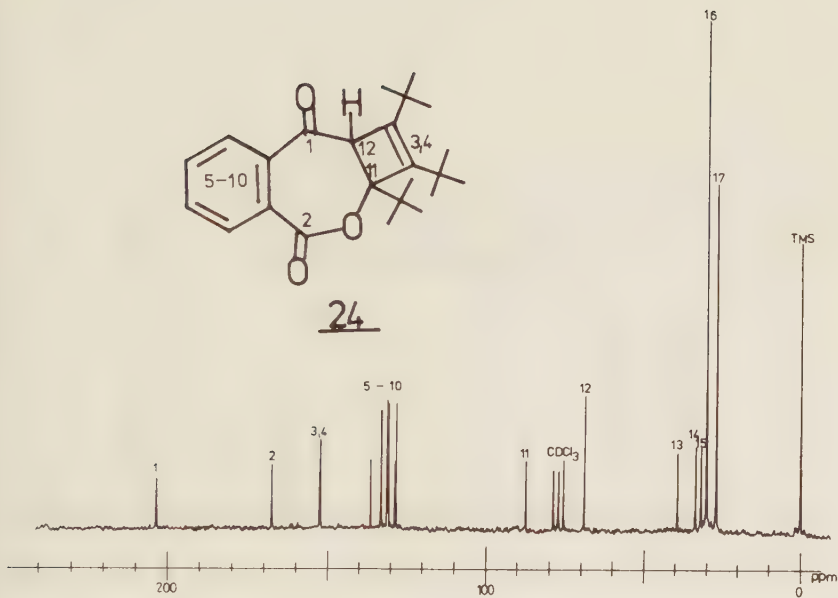




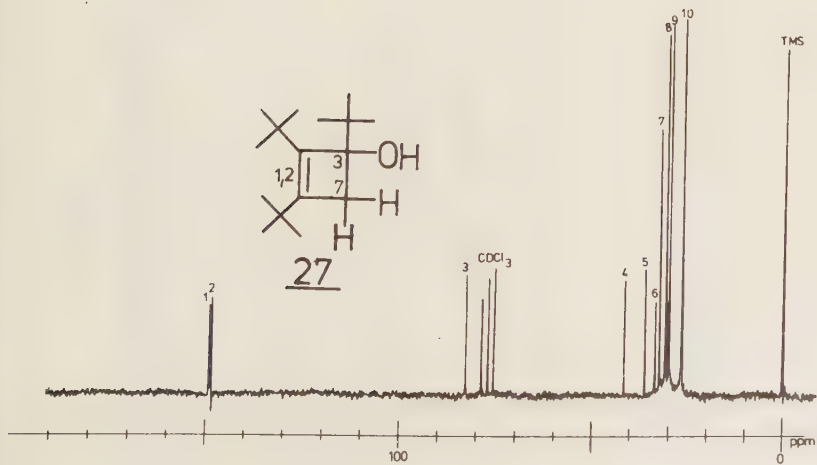


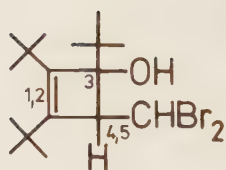


24

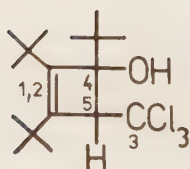
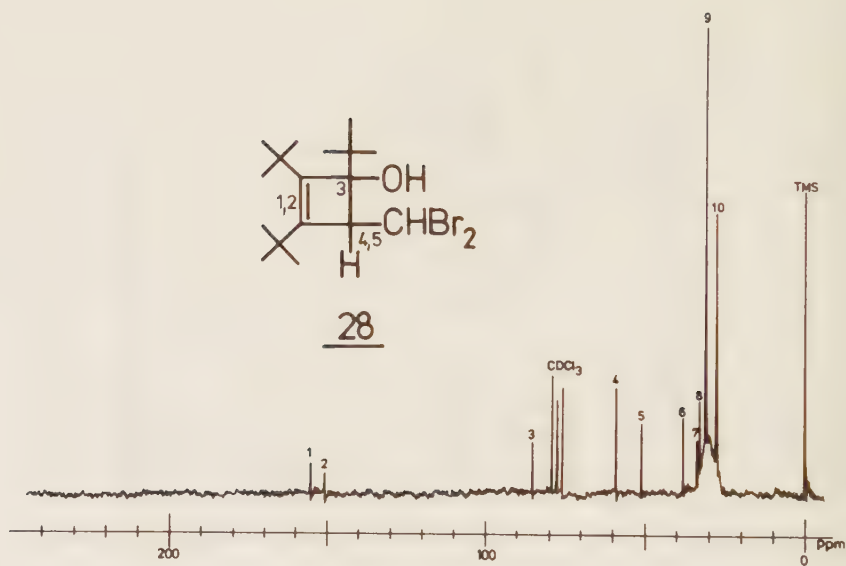


27

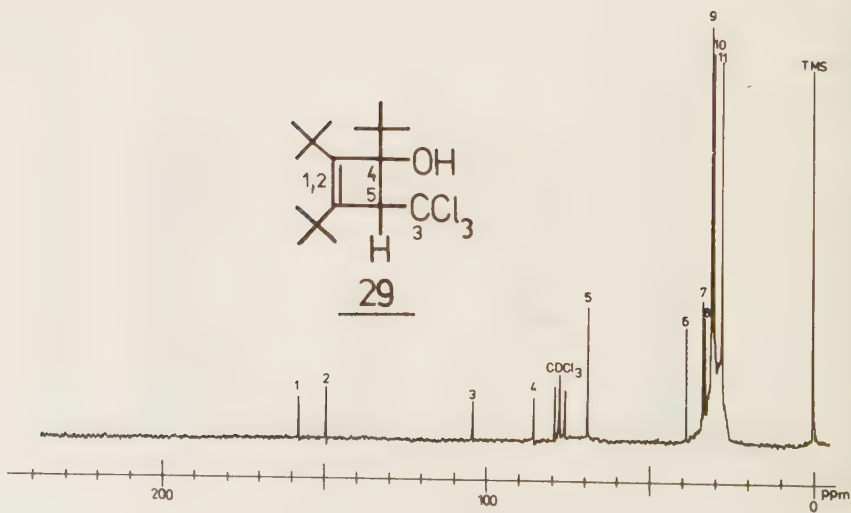


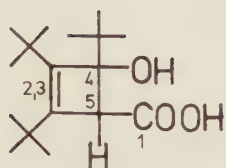


28

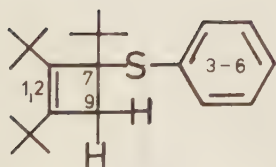
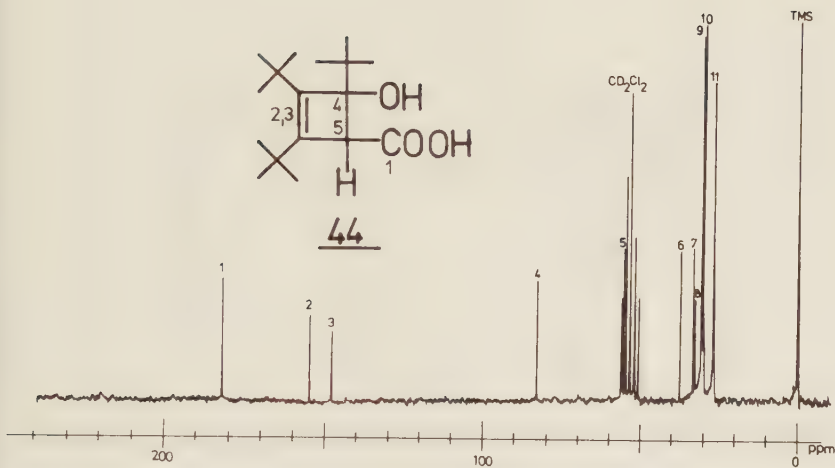


29

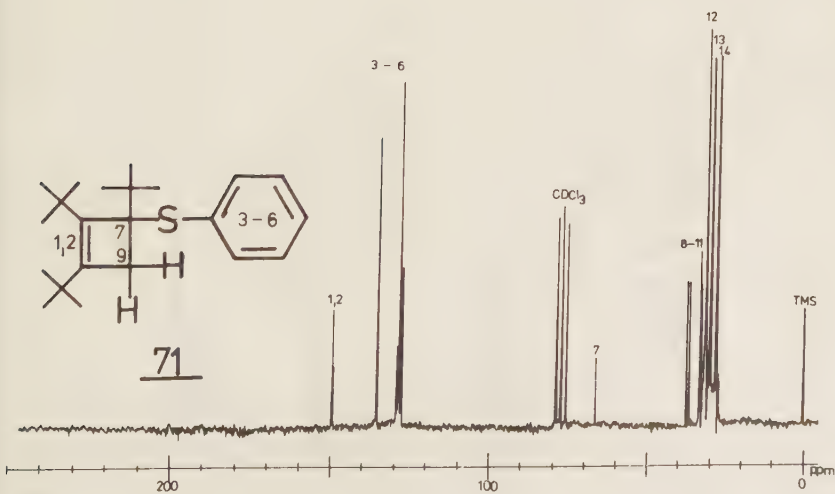


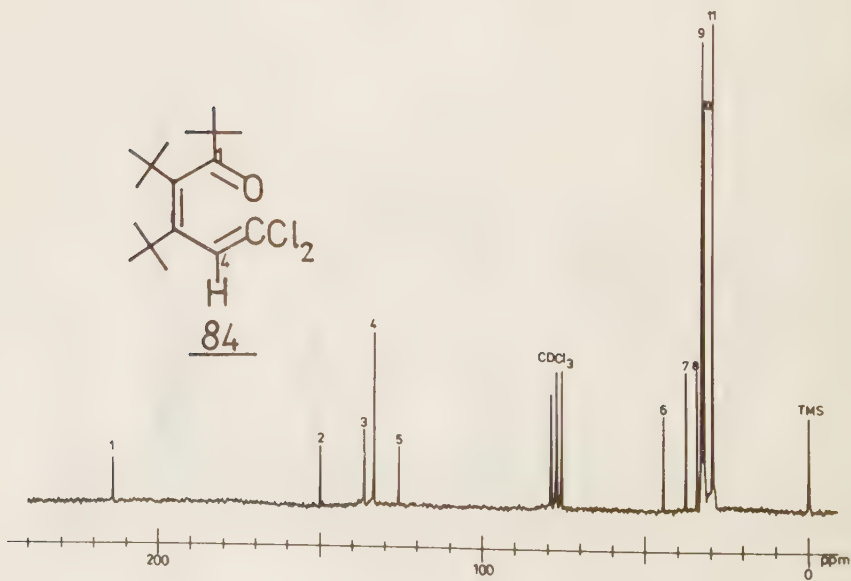
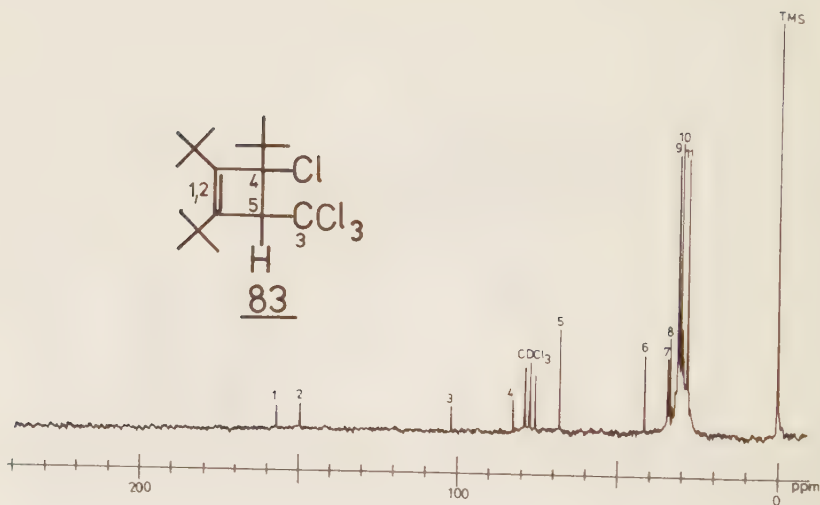


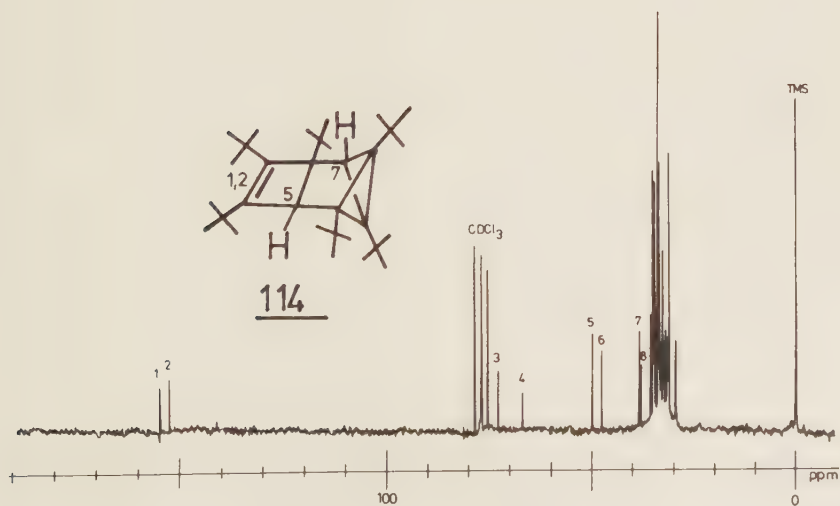
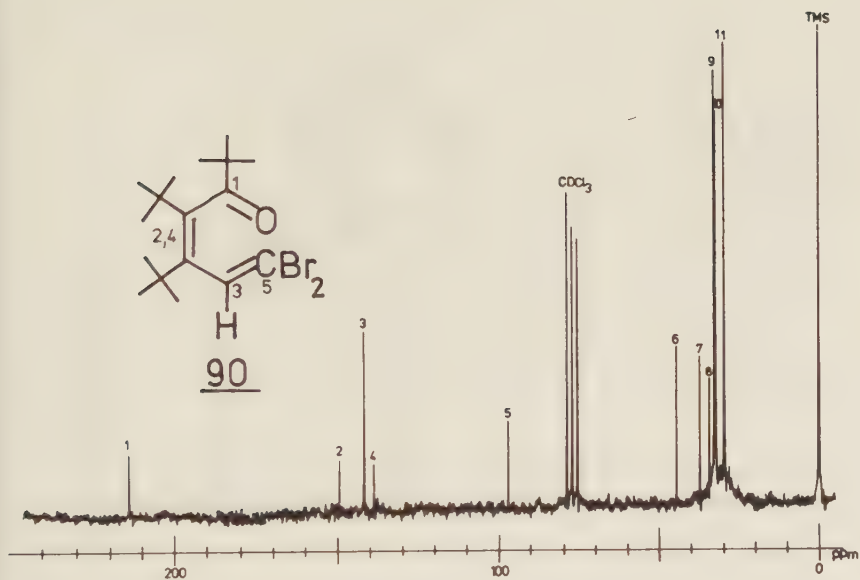
44

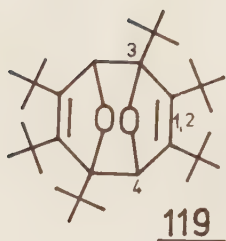


71

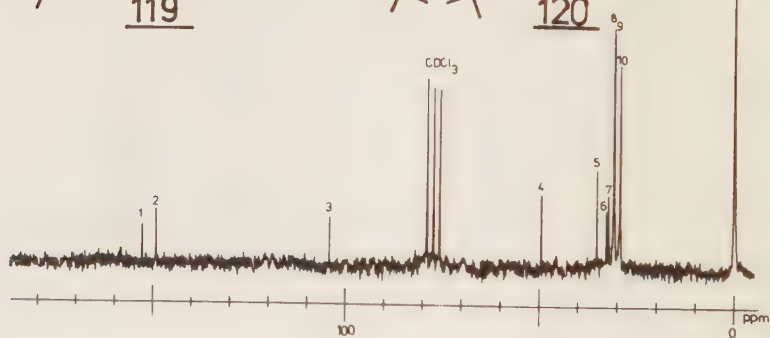
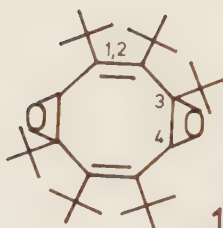








oder



Lebenslauf

Am 7.8.1950 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Kurt Sauer und seiner Frau Ursula, geb. Neuhaus, in Siegen/Westfalen geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule von 1957 bis 1961 trat ich in das Städtische Gymnasium in Siegen ein, wo ich im Juni 1969 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1969 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Marburg. Im Oktober 1971 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im März 1974 die Diplom-Hauptprüfung.

In der Zeit von Mai 1974 bis März 1975 fertigte ich die Diplomarbeit am Fachbereich Chemie der Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof.Dr. G. Maier an.

